BHS II J 63-2

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke
Aktiengesellschaft
Bibliothek:
Gruppe: II f
B.Nr. 63

Handbuch

der

analytischen Chemie

von

Heinrich Rose.

BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL
BERGW. U. SALINEN
ADMINISTR.

ZWEITER BAND.

Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Zweite Auflage.

Berlin 1831,
bei Ernst Siegfried Mittler.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Inhalt.

		Seite.
I.	Kalium	2. bis 5.
II.	Natrium	5. — 6.
III.	Lithium	7. — 9.
IV.	Baryum	9. — 11.
V.	Strontium	11. — 13.
VI.	Calcium	13. — 21.
VII.	Magnesium	22. — 32.
VIII.	Aluminium	32. — 40.
IX.	Beryllium	40. — 42.
X.	Thorium	42. — 44.
XI.	Yttrium	44. — 45.
XII.	Cerium	45. — 46.
XIII.	Zirconium	46. — 48.
XIV.	Mangan	48. — 59.
XV.	Eisen	59. — 83.
XVI.	Zink	84. — 93.
XVII.	Kobalt	93. — 104.
XVIII.	Nickel	104. — 112.
XIX.	Cadmium	112. — 114.
XX.	Blei	114. — 119.
XXI.	Wismuth	119. — 122.
XXII.	Uran	122. — 126.
XXIII.	Kupfer	126. — 133.
XXIV.	Silber	133. — 137.
XXV.	Quecksilber	137. — 152.
XXVI.	Rhodium	152. — 156.
XXVII.	Palladium	156. — 158.
XXVIII.	Iridium	158. — 160.
XXIX.	Osmium	160. — 166.

	Seite.
XXX. Platin	166. — 180.
XXXI. Gold	180. — 194.
XXXII. Zinn	194. — 201.
XXXIII. Titan	202. — 211.
XXXIV. Antimon	212. — 226.
XXXV. Wolfram	226. — 231.
XXXVI. Molyddän	231. — 235.
XXXVII. Chrom	235. — 244.
XXXVIII. Arsenik	244. — 263.
XXXIX. Tellur	263. — 269.
XL. Selen	269. — 278.
XLI. Schwefel	278. — 320.
XLII. Phosphor	320. — 346.
XLIII. Kiesel	346. — 393.
XLIV. Tantal	394. — 397.
XLV. Kohle	397. — 422.
XLVI. Bor	422. — 427.
XLVII. Fluor	427. — 446.
XLVIII. Chlor	446. — 467.
XLIX. Brom	467. — 471.
L. Jod	471. — 474.
LI. Stickstoff	474. — 489.
LII. Wasserstoff	489. — 584.
LIII. Vanadin	585. — 599.
Zusätze	599. — 604.
Tafeln, welche dazu dienen, bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen	605. — 720.
Register	721. — 743.

Der zweite Band dieses Werkes enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in mehr oder weniger einfach zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, dafs die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und dafs dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch Methoden angeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird; und so findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht.

I. Kalium.

Bestimmung des Kaliums und des Kali's. — Man bestimmt die Quantität des Kaliums oder des Kali's in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, in den mehrsten Fällen als schwefelsaures oder kohlensaures Kali, oder auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewichte dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's nach den Berzelius'schen Tabellen. Ist das Kali als schwefelsaures Kali in einer Auflösung enthalten, so dampft man diese bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab; der erhaltene Rückstand wird darauf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht am besten in einer Platinschale; in Ermangelung derselben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, bedient man sich dazu einer Porcellanschale. Die trockne Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie möglich, mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine, tarirte Platinschale, oder in einen Platintiegel gebracht. Damit nichts im Gefäfs zurückbleiben kann, spült man es noch mit Wasser aus, und giefst dieses ebenfalls in die kleine Platinschale oder in den Platintiegel; darauf dampft man das Ganze vorsichtig ab, und glüht den Rückstand. — Das schwefelsaure Kali mufs indessen vor dem Glühen ziemlich lange in einer stärkeren Hitze erhalten werden, damit es beim Glühen nicht decrepitire, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. War in der Auflösung ein Ueberschufs von Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen zweifach schwefelsaures Kali, das beim Glühen im Platintiegel den Ueberschufs der Schwefelsäure sehr schwierig verliert. Um es leicht und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln, mufs man es, nach Berzelius Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so

hinein legen, dafs der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschufs der Schwefelsäure im zweifach schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun sehr schwer schmelzbar.

Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen, tarirten Platintiegel. Es ist dabei sehr nothwendig, den Deckel auf den Platintiegel zu setzen, weil durch das starke Glühen beim Zutritt der Luft etwas Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Ist in der Flüssigkeit blofs kohlensaures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlensaure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlensaure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so läfst es sich nach dem Glühen schwer mit gehöriger Sicherheit wägen. Es ist daher besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, und dann aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trocknifs abgedampfte und geglühte kohlensaure Kali wägen, dann noch dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, und darauf das Ganze sehr vorsichtig bis zur Trocknifs abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viele Behutsamkeit; es mufs die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlensauren Kali in den kleinsten Mengen gesetzt werden, damit durch das Entweichen der Kohlensäure kein starkes Sprützen verursacht wird, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. Während des Hinzusetzens der Säure mufs der Tiegel mit einer concaven Glasplatte bedeckt werden, damit durch's

Sprützen nichts verloren geht. Nach der Sättigung spült man die Glasplatte ab, und dampft diese Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs ab.

Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure gebunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis zur Trocknifs ab, und setzt dann die trockne Masse einer mäfsigen Hitze, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewicht derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Man mufs das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zersetzt werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann.

Ist das Kali an eine andere Säure gebunden, so bestimmt man die Quantität desselben nach Methoden, die in der Folge umständlich werden beschrieben werden. Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, dasselbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren gebunden ist, die für sich in Spiritus auflöslich sind. Man löst dann die kalihaltige Verbindung in Wasser auf, setzt darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs hinzu, und dampft das Ganze sehr vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs ab. Es scheidet sich schon beim Zusatz der Platinchloridauflösung das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist, so geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüssigkeit. Die beinahe trockne Masse wird mit Spiritus, oder wenn die Flüssigkeit durch das Abdampfen bis zu einem geringeren Volumen gebracht ist, mit Alkohol übergossen. Das im Spiritus unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, süfst es mit Spiritus aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte desselben die Menge des Kali's.

Ist die zu untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltriren und mit Spiritus aussüfsen. — In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit ist die Säure aufgelöst, mit welcher das Kali verbunden war.

II. Natrium.

Bestimmung des Natriums und des Natrons. — Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich weiter keine andere Substanz befindet, die von ihm getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie es beim Kalium gezeigt ist. Beim Glühen des einfach schwefelsauren Natrons hat man kein Decrepitiren zu befürchten. Wenn es einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln. — Das Chlornatrium darf, eben so wie das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil sich sonst etwas davon verflüchtigen könnte. — Hat man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies leichter geschehen, als wie mit dem kohlensauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuchtigkeit anzieht; es ist indessen gut, das kohlensaure Natron im gewogenen Platintiegel so lange zu erhitzen, bis es geschmolzen ist. — Von Säuren, die für sich im Spiritus auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise, wie das Kali, von denselben durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid im Spiritus auflöslich ist.

Trennung des Natrons vom Kali. — Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man verwandelt beide

Salze in Chlormetalle, und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salz wird dann mit $3\frac{3}{4}$ Mal soviel seines Gewichtes krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, welche Menge gerade hinreichend ist, um die zu untersuchende Salzmasse, wenn sie nur aus Chlorkalium bestände, in Kaliumplatinchlorid zu verwandeln. Das Gemenge wird mit sehr wenigem Wasser aufgelöst, und bei sehr gelinder Wärme in einer Platin- oder Porcellanschale beinahe bis zur Trocknifs abgedampft; darauf behandelt man es mit Spiritus, der ungefähr 60 Procent Alkohol enthält, wodurch Chlornatrium und überschüssig zugesetztes Natriumplatinchlorid aufgelöst werden. Das gebildete Kaliumplatinchlorid bleibt unaufgelöst zurück, es wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und mit Spiritus ausgesüfst; dann mufs es noch so lange bei sehr gelinder Hitze getrocknet werden, bis man bei wiederholter Wägung keine Verringerung des Gewichtes mehr bemerkt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge des Chlorkaliums, das in dem zu untersuchenden Salzgemenge enthalten war. Die Menge des Chlornatriums findet man, wenn man das Gewicht des Chlorkaliums von dem der beiden Chlormetalle abzieht. Statt des Natriumplatinchlorids kann man sich nicht mit gleichem Erfolge des Platinchlorids bedienen, weil dieses mehr geneigt ist, von Alkohol zersetzt zu werden.

Hat man Kali und Natron als schwefelsaure Salze, so müssen sie erst in Chlormetalle verwandelt werden, ehe sie auf die beschriebene Weise von einander getrennt werden können. Wie dies am besten geschieht, wird erst später (siehe Schwefel) beschrieben werden.

III. Lithium.

Bestimmung des Lithiums und des Lithions. — Lithion, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, wird eben so wie Kali und Natron quantitativ bestimmt. — Ist das Lithion mit Schwefelsäure verbunden, so ist es nicht nöthig, das schwefelsaure Lithion beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln; denn ein Ueberschufs von Schwefelsäure kann durch's Erhitzen leicht entfernt werden, weil es kein zweifach schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorlithium leicht an der Luft zerfliefst, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen läfst, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln.

Wenn indessen die Menge des Lithions in einer Flüssigkeit sehr gering ist, und auch noch Natron und Kali darin enthalten sind, so wird das Lithion, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 246.), auf eine besondere Weise quantitativ bestimmt. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas reine Phosphorsäure und reines kohlensaures Natron, so dafs letzteres im Ueberschusse zugegen ist; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration, trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weifses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist, und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es wird darauf mit kaltem Wasser ausgesüfst, doch mufs das Aussüfsen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Pulver im ganz geringen Grade dadurch aufgelöst wird. Heifses Wasser darf zum Aussüfsen nicht angewandt werden, weil es mehr davon als das kalte auflöst. Dieses Pulver ist das neutrale Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Nach

dem Trocknen wird es geglüht und gewogen, und aus dem Gewichte die Menge des Lithions berechnet. — Es ist durchaus nothwendig, dafs in der Flüssigkeit, aus welcher das Lithion auf diese Weise gefällt werden soll, keine andere Basen als Alkalien enthalten sind. Uebrigens mufs man, der Sicherheit wegen, das geglühte und gewogene Salz noch prüfen, ob es wirklich das erwähnte Doppelsalz sei, da es leicht mit den unauflöslichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde und Talkerde verwechselt werden kann. Dies geschieht auf die Weise, wie es im ersten Bande, pag. 15., angegeben worden ist.

Trennung des Lithions vom Kali. — Die quantitative Trennung des Lithions vom Kali geschieht auf die Weise, dafs man letzteres gerade auf die Art fällt, wie es bei der Trennung des Kali's vom Natron, pag. 5., beschrieben wurde. Zu der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, und verdünnt sie mit Wasser; darauf wird der Spiritus durch gelindes Erwärmen gröfstentheils verjagt, und das aufgelöste Platin durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das entstandene Schwefelplatin wird filtrirt und schnell mit kaltem Wasser ausgesüfst; die filtrirte Flüssigkeit erwärmt man nun so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt dann aus ihr das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist. — Man kann auch die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse stark glühen, wodurch das Platinchlorid reducirt wird. Dann wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, das reducirte Platin abfiltrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion gefällt.

Trennung des Lithions vom Natron. — Sind Lithion und Natron von einander zu trennen, so wendet man eine einfachere Methode an. Man bestimmt zuerst das Gewicht beider, entweder als schwefelsaure oder als

kohlensaure Salze, oder als Chlormetalle; darauf löst man das Gemenge auf, und fällt das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion. Aus der Menge des geglühten Doppelsalzes berechnet man die Menge des Lithionsalzes; was nun am ursprünglichen Gewicht fehlt, ist die Menge des Natronsalzes.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron. — Sind in einer Auflösung alle drei Alkalien, Kali, Natron und Lithion enthalten, und sollen sie von einander quantitativ getrennt werden, so bestimmt man zuerst das Gewicht der Salze derselben. Dann wird das Kali als Kaliumplatinchlorid gefällt, und die Menge des Kali's aus demselben berechnet, worauf man leicht finden kann, wie viel das Gewicht des Kalisalzes beträgt, das im gewogenen Salzgemenge enthalten war. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das aufgelöste Platin entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, und durch Glühen der erhaltenen trocknen Masse. Darauf wird das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion gefällt, und die Menge des Lithions und des Lithionsalzes aus demselben berechnet. Die Menge des Natronsalzes findet man aus dem Verlust.

IV. Baryum.

Bestimmung des Baryums und der Baryterde. — Wenige Substanzen können mit so grofser Genauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt und von vielen andern getrennt werden. — Man bestimmt sie auf die Weise, dafs man zu der Auflösung, die Baryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure setzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in allen verdünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Man süfst den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn, und berech-

net aus dem Gewichte desselben die Menge der Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu Asche verbrennen, ohne befürchten zu brauchen, dafs durch die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt werde. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs es nothwendig ist, die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt wird, entweder vor, oder auch nach dem Zusatz der Schwefelsäure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als bis der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Wenn diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt gewöhnlich die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum zu gehen.

Es läfst sich die Menge der Baryterde auch als kohlensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher angeführten sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak eine Mengung von Carbonat und Bicarbonat ist, und letzteres eine im Wasser noch auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig reines Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Kapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird mit nicht zu vielem Wasser ausgesüfst, darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert sie keine Kohlensäure.

Trennung der Baryterde von den Alkalien. — Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze in Wasser, oder sind die Verbindungen darin unauflöslich, in einer verdünnten Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt

aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist.

V. Strontium.

Bestimmung des Strontiums und der Strontianerde. — Die Strontianerde läfst sich nicht so gut, wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig fällen, da die schwefelsaure Strontianerde nicht so ganz unlöslich im Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsäure zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf Alkohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde mit schwachem Spiritus aussüfst, so kann auf diese Weise die schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestimmt werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist. — In sehr vielen Fällen ist man jedoch gezwungen, die Strontianerde durch Schwefelsäure aus einer wäfsrigen Auflösung zu fällen, wenn nämlich noch Salze darin vorhanden sind, die im Spiritus nicht löslich sind. Obgleich auf diese Weise die Menge der Strontianerde nicht mit einer so grofsen Genauigkeit bestimmt werden kann, wie die der Baryterde, so ist dieses Verfahren doch wohl noch besser, als das, die Strontianerde durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu fällen, da auch die kohlensaure Strontianerde nicht durchaus unlöslich im Wasser ist. Will man sie jedoch auf diese Weise bestimmen, so setzt man zu der Flüssigkeit ein Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak, zu dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, und erwärmt sie auf der Kapelle; darauf filtrirt man die erhaltene kohlensaure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süfst sie aus und glüht sie. Durch's Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich weiter keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde auf die Weise, dafs man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen. — Berzelius hat dagegen folgendes Verfahren angerathen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. pag. 195.): Man löst beide Erden in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure auf, und setzt darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern schlägt sich erst nach einer Weile als kleine microscopische Krystalle nieder; er wird ausgesüfst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — In der abfiltrirten Flüssigkeit ist indessen noch eine sehr kleine Menge Kieselfluorbaryum aufgelöst; man fällt diesen geringen Barytgehalt durch eine höchst geringe Spur von Schwefelsäure, die nicht auf die Strontianerde wirkt. Die kleine Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird abfiltrirt und ausgesüfst; darauf glüht man sie schwach, wägt sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben die Menge der Baryterde. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit mehr Schwefelsäure versetzt und zur Trocknifs abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontian-

erde besteht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

Trennung der Strontianerde von den Alkalien. — Von den Alkalien kann man die Strontianerde auf die Weise trennen, daſs man sie entweder durch Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder durch kohlensaures Ammoniak als kohlensaure Strontianerde niederschlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag ausgesüſst, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockniſs ab, und glüht die trockne Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak, wodurch man das Alkali als neutrales schwefelsaures Salz erhält. Ist die Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniſs abgedampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch werden die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Alkali bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welcher es in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Strontianerde verbunden war, wenn dies eine Säure ist, die durch die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen nicht zerstört wird. Geschieht dies nicht, so hat man nur nöthig, nach der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rückstand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge auf die Weise bestimmt wird, wie es bei den Alkalien angegeben ist.

VI. Calcium.

Bestimmung des Calciums und der Kalkerde. — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spiritus

auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol gesetzt wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst, worin sie unauflöslich ist; sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwer löslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet; man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so mufs man darauf sehen, dafs so viel Ammoniak zugegen ist, dafs die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam ab, und läuft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt und den Niederschlag vollständig sich setzen läfst. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich in Säuren, und selbst auch auflöslich in freier Oxalsäure. Man

mufs daher ja darauf sehen, dafs nach der Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit etwas alkalisch, oder doch neutral ist. Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerde gut ausgesüfst, darauf getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Es zeigt sich hierbei eine schwache blaue Flamme, die vom erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt eine gräuliche Farbe an, doch wird sie beim stärkeren Glühen beinahe wieder weifs. Die oxalsaure Kalkerde hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, die beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat. Da aber die Hitze leicht so grofs gewesen sein kann, dafs sich etwas Kohlensäure hat entwickeln können, so mufs man die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen, darauf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, und nach sehr schwachem Glühen wieder wägen. Stimmen beide Wägungen mit einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt; es kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung auch davon herrühren, dafs beim zweiten schwachen Glühen, wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles Wasser von der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks entwichen ist. Es ist daher gut, nach der zweiten Wägung noch einmal die kohlensaure Kalkerde zu erhitzen, und dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wägung überein, so kann man sicher sein, das richtige Gewicht der kohlensauren Kalkerde zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlensaures Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalk-

erde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks mufs man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läfst man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen.

Beide angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure, oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, T. I. p. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgesüfst werden. Man übergiefst sie darauf mit etwas Wasser, und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, dafs sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was durchaus nothwendig ist, mufs man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zuletzt noch vor jedem Hinzugiefsen neuer Säure die Flüssigkeit auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt, sich der Neutralität zu nähern, und nicht sehr verdünnt ist, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr dem Doppelten

ihres

ihres Volumens von absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf, und süfst sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur gröfseren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trocknifs abdampfen, darauf die trockne Masse in einem gewogenen Platintiegel oder Platinschälchen glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen. — Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapelle so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst.

Trennung der Kalkerde von der Baryterde. — Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode be-

steht darin, dafs man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlensauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel stark, und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorwasserstoff-Ammoniak, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch blofs das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch, was einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfsen. Das im Alkohol unauflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, und fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde aus der Auflösung.

Diese Methode giebt, wenn sie auch mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil das Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisationswasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslich im absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere Methode, Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein genaueres Resultat giebt, und jener um so mehr vorzuziehen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen Säuren die beiden Erdarten aufgelöst sind,

und ob neben diesen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht. Sie besteht darin, dafs man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwer löslich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Aussüfsen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heifsen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsaure Kalkerde wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. — Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an die Wände des Gefäfses kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung ab-

filtrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so mufs dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft so: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung als kohlensaure Erden; diese löst man dann in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie dann mit absolutem Alkohol, der Chlorbaryum unaufgelöst zurückläfst, während Chlorstrontium und Chlorcalcium aufgelöst werden. Man vermischt nun die alkoholische Auflösung mit Wasser, und verdampft gelinde den Alkohol; darauf setzt man zu der Flüssigkeit Salpetersäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bemüht sich auf diese Weise, salpetersaure Salze zu erhalten, die man auf die Weise trennt, wie es oben angegeben ist. — Besser ist es indessen, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, sie bis zur Trocknifs abzudampfen und die trockne Masse zu glühen, wodurch man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde erhält. Diese werden dann in einem Platintiegel mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali gemengt und damit geschmolzen. Die geschmolzene Masse übergiefst man nun mit Wasser; man erhält einen unlöslichen Rückstand, der aus kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde besteht. Um diese beiden von einander zu scheiden, verfährt man so, wie es pag. 16. angeführt worden ist.

Trennung der Kalkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Kalkerde von den drei feuerbe-

ständigen Alkalien ist sehr leicht. Man fällt die Kalkerde aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, und dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab; darauf wird die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel geglüht und gewogen. Man behält so das feuerbeständige Alkali mit der Säure verbunden zurück, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden gewesen ist, wenn nämlich beide eine Verbindung geben, die nicht durch die Hitze zersetzt wird; war z. B. Kalkerde und Alkali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so erhält man Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. Die ammoniakalischen Salze, die in der Flüssigkeit gelöst waren, wie z. B. das überschüssig hinzugesetzte oxalsaure Ammoniak oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, werden durch's Glühen zerstört oder verflüchtigt. Besondere Vorsicht hat man indessen anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt worden ist, die Schwefelsäure oder schwefelsaures Ammoniak enthält. Ist die Menge des schwefelsauren Ammoniaks bedeutend, so ist es schwer, einen Verlust zu vermeiden. Das schwefelsaure Ammoniak schmilzt, zersetzt sich und sprützt dabei, ehe es sich verflüchtigt. Es ist anzurathen, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer etwas grofsen Platinschale abzudampfen, und die trockne Masse darin so lange zu glühen, bis fast alle ammoniakalische Salze verjagt worden sind; darauf mufs man das erhaltene schwefelsaure Alkali mit Vorsicht in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel bringen, das Letzte aus der gröfseren Schale mit Wasser abspülen und in die kleine Schale giefsen, dann das Ganze bis zur Trocknifs abdampfen und nach dem Glühen wägen. Beim Glühen mufs, um einen Ueberschufs von Schwefelsäure vollständig zu verjagen, etwas kohlensaures Ammoniak auf die Weise angewandt werden, wie es oben, pag. 2., gezeigt worden ist.

VII. Magnesium.

Bestimmung des Magnesiums und der Talkerde. — Die quantitative Ausscheidung der Talkerde ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann nicht so genau bestimmt werden, wie die bis jetzt abgehandelten Substanzen.

Ist Talkerde in einer Flüssigkeit enthalten, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und enthält dieselbe, aufser Talkerde, keine andere fixe Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische Salze verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit enthalten sind. Darauf übergiefst man die geglühte Masse sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse ein wenig, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Der Rückstand wird gewogen; er besteht jetzt aus neutraler schwefelsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann. War schon vorher Schwefelsäure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nöthig, die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Schwefelsäure zu übersättigen. Nie mufs man jedoch, wenn ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten sind, die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis jene verjagt worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammoniak würde erzeugt werden, das, ohne einen Verlust des Rückstandes zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es vorher schmilzt und dabei sehr sprützt.

Sind neben der Talkerde noch andere fixe Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssigkeit, und soll darin allein die Talkerde quantitativ bestimmt werden, so fällt man sie durch eine Auflösung von kohlensaurem

Kali als kohlensaure Talkerde daraus. Da aber die neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales kohlensaures Kali gefällt werden müſste, durch's Wasser so zersetzt wird, daſs dabei zweifach kohlensaure Talkerde, welche im Wasser auflöslich ist, gebildet wird, so muſs man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali kochen. Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die talkerdehaltige Flüssigkeit, nachdem sie mit einem Ueberschuſs von kohlensaurem Kali versetzt und damit gekocht worden ist, und nachdem sich die meiste Talkerde schon abgeschieden hat, in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bei starker Hitze bis zur Trockniſs abzudampfen. Hierbei muſs, um einen Verlust durch Sprützen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei kohlensaure Talkerde ungelöst zurückbleibt. Diese wird darauf filtrirt und mit heiſsem Wasser ausgesüſst. Das Aussüſsen muſs wo möglich nicht unterbrochen werden, auch darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die kohlensaure Talkerde im Wasser durchaus nicht unauflöslich ist; doch löst sie sich in heiſsem Wasser schwerer als in kaltem auf, weshalb man das Wasser zum Aussüſsen so heiſs wie nur immer möglich anwenden muſs. Nachdem man nun so lange ausgesüſst hat, daſs einige Tropfen des Aussüſsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur einen geringen Fleck zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure, man darf es daher nicht zu früh unterbrechen. — In der von der kohlensauren Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit ist gewöhnlich noch eine geringe Menge von kohlensaurer Talkerde aufgelöst. Um die Menge derselben zu bestimmen, setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, und dann rei-

nes oder kohlensaures Ammoniak hinzu, und läfst das Ganze längere Zeit an einem warmen Orte ruhig stehen. Es bildet sich nun ein gröfserer oder geringerer Niederschlag von halb phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit als ein krystallinischer Niederschlag vollständig absetzt. Sie ist in der Flüssigkeit, welche phosphorsaures Ammoniak enthält, nach Berzelius (dessen Lehrbuch, Bd. II. pag. 651.), gänzlich unlöslich, doch von reinem Wasser wird ein wenig davon aufgelöst; man darf daher das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen. Der ausgesüfste Niederschlag wird getrocknet und darauf geglüht, wodurch der Gehalt an Wasser und Ammoniak verjagt wird, und neutrale phosphorsaure Talkerde zurückbleibt. Man nimmt gewöhnlich an, dafs in dem geglühten Niederschlage genau 40 Procent Talkerde enthalten sind, während doch die neutrale wasserfreie phosphorsaure Talkerde nur 36,67 Procent Talkerde enthält; indessen, da das Salz im Wasser etwas auflöslich ist, und da durch das Auswaschen ein Verlust entsteht, so wird der Gehalt derselben auf eine approximative Weise auf die Art ergänzt, dafs man im geglühten Salze 40 Procent Talkerde annimmt. Es würde die quantitative Bestimmung der Talkerde unzuverlässiger sein, wenn man die ganze Menge derselben als halb phosphorsaure Ammoniak-Talkerde fällen würde. Wenn man sie aber durch kohlensaures Kali auf die Art fällt, wie es oben angegeben worden ist, und dann die noch aufgelöst gebliebenen Spuren derselben als halb phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlägt, und in dem geglühten Rückstand 40 Procent Talkerde annimmt, so wird dadurch der Gehalt der Talkerde so genau bestimmt, wie es jetzt nur möglich ist. — Kann indessen das Abdampfen der talkerdehaltigen Flüssigkeit, nachdem zu ihr ein Ueberschufs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, nicht hinter einander geschehen, so kann man leicht aus der Abdampfschale durch Efflorescenz der Salze einen Verlust erlei-

den. In diesem Falle ist es wohl vorzuziehen, die Talkerde aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatz von Ammoniak zu fällen, und aus der nach dem Glühen erhaltenen phosphorsauren Talkerde die Talkerde zu berechnen, indem man 36,67 Procent Talkerde darin annimmt.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müssen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, durch deren Unterlassung gewöhnlich sehr grofse Fehler entstehen. Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann gefällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber erst vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, und das Ganze anhaltend gekocht wird. Hat man die Flüssigkeit vollständig bis zur Trocknifs abgedampft, so ist alles Ammoniak als kohlensaures Ammoniak, welches wie reines Ammoniak riecht, verflüchtigt worden. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugethan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt, darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu. Entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden. Wird die zur Trocknifs abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so mufs dieses das Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so mufs man eine neue Menge von kohlensaurem Kali hinzusetzen, und das Abdampfen bis zur Trocknifs wiederholen.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in allen

Fällen des reinen Kali's bedienen, welches sogar die Talkerde besser niederschlägt als das kohlensaure. Man erhält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leichter löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch, wie diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird als vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man nicht mit gleichem Erfolge statt des kohlensauren Kali's anwenden. Die kohlensaure Talkerde bildet, nach Mosander (Poggendorff's Annalen, Bd. V. pag. 505.), mit demselben ein Doppelsalz, das durch Kochen der Flüssigkeit, oder durch Abdampfen derselben bis zur Trocknifs, nicht zersetzt wird, was bei dem analogen Doppelsalze aus kohlensaurem Kali und kohlensaurer Talkerde der Fall ist. Auch löst das Waschwasser vom erstern Doppelsalze weit mehr auf; aber dennoch würde man bei Analysen einen grofsen Ueberschufs erhalten, wenn man zur Abscheidung der Talkerde kohlensaures Natron anwendete.

Da es schon sehr schwierig ist, den Gehalt der Talkerde genau zu bestimmen, wenn sie allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, so vermehren sich die Schwierigkeiten noch bedeutend, wenn sie von andern Substanzen quantitativ getrennt werden soll.

Trennung der Talkerde von der Kalkerde. — Sind in einer Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde enthalten, so geschieht die Trennung nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird. Sind in der Flüssigkeit, die Kalkerde und Talkerde enthält, aufserdem noch Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser, und setzt dann reines Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschusse, hinzu. Wenn keine ammoniakalische Salze vorhanden sind, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak; jedoch wenn die Flüssigkeit sauer ist, so hat man

auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht indessen doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird nun durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es pag. 14. angeführt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxalsaure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch kohlensaures Kali, oder auch durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatz von Ammoniak nach den vorher beschriebenen Methoden geschieden.

Eine andere Methode, von R. Phillips und Cooper angegeben (*The quarterly Journal etc. Vol. VII., pag.* 392.), ist diese: Man fällt, wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit, aufser Kalkerde und Talkerde, noch andere fixe Bestandtheile, wie z. B. Alkalien, enthalten sind, beide Erden durch kohlensaures Kali auf die Weise, dafs man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft; darauf übergiefst man die trockne Masse mit warmem Wasser und süfst die kohlensauren Erden mit kochendem Wasser aus. Man übersättigt sie dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel schwach, um die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Sind in der Auflösung hingegen aufser der Kalkerde und Talkerde keine fixe Bestandtheile, und sind diese Erden an Säuren gebunden,

die durch Schwefelsäure verjagt werden können, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, glüht, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, die trockne Masse, um diese zu verjagen, behandelt sie dann mit Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueberschufs der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühte Masse wird gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die schwefelsaure Talkerde auf, und läfst die schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Auflösung der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüfst wird, bis man glaubt, dafs sie keine schwefelsaure Talkerde mehr enthalten könne. Hierauf glüht man die rückständige schwefelsaure Kalkerde und wägt sie; durch den Gewichtsunterschied findet man dann die Menge der schwefelsauren Talkerde, und berechnet aus den schwefelsauren Salzen die Menge der in ihnen enthaltenen Erden. Diese Methode, die in manchen Fällen sehr vortheilhaft angewandt werden kann, ist etwas unsicherer als die zuerst angegebene. Man kann nicht wissen, wann alle schwefelsaure Talkerde ausgewaschen ist, und dann bleibt das Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit einer Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewicht derselben nothwendig um etwas vermehrt werden mufs.

Eine dritte Methode, die Talkerde von der Kalkerde zu trennen, besteht darin, dafs man beide in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, zu der sauren Auflösung Schwefelsäure und darauf so viel Alkohol hinzusetzt, dafs dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Die gebildete schwefelsaure Kalkerde, welche in demselben ganz unauflöslich ist, wird mit Spiritus, der so schwach wie Branntwein ist und schwefelsaure Talkerde nicht fällen, aber auch schwefelsaure Kalkerde nicht auflösen kann, ausgesüfst. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, um den Alkohol durch schwa-

che Erhitzung zu verjagen, und darauf aus derselben die Talkerde gefällt. Waren beide Erden in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so mufs dieselbe durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dafs hinzugesetzter Alkohol damit schwachen Spiritus bildet. Die Flüssigkeit darf indessen, nach dem Zusatze von Schwefelsäure, aufser der schwefelsauren Kalkerde, nicht andere Substanzen enthalten, die in Spiritus unauflöslich sind. — Diese Methode ist vorzüglich anzuwenden, wenn die beiden zu trennenden Erden an Phosphorsäure gebunden sind, oder Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, in welcher sie aufgelöst sind. In diesem Falle mufs aber, nach der Trennung der schwefelsauren Kalkerde und Entfernung des Alkohols, die Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt werden.

Andere Methoden, Kalkerde von Talkerde zu scheiden, können hier füglich übergangen werden, da sie nicht ein so zuverlässiges Resultat geben, wie die beschriebenen.

Trennung der Talkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Strontianerde und der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als schwefelsaure bestimmt, oder sie durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschlägt, wie es oben angegeben worden ist. — Da die schwefelsaure Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im Wasser, wie die schwefelsaure Baryterde ist, so wird auf diese Weise die Baryterde weit besser von der Talkerde getrennt, als die Strontianerde.

Trennung der Talkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Talkerde von den fixen Alkalien ist sehr schwierig. Man verwandelt die Talkerde und

das fixe Alkali in schwefelsaure Salze, was sehr leicht geschehen kann. Sind das Alkali und die Talkerde in einer Flüssigkeit aufgelöst, die keine Schwefelsäure, aber ammoniakalische Salze enthält, so wird die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, bis zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht, und dann die geglühte Masse mit Schwefelsäure behandelt. Setzt man vor der Entfernung der ammoniakalischen Salze Schwefelsäure zur Flüssigkeit, so entsteht zu viel schwefelsaures Ammoniak, dessen Verjagung durch's Glühen fast immer mit Verlust der rückständigen Masse verknüpft ist. Das schwefelsaure Alkali und die schwefelsaure Talkerde werden zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht. Um das zweifach schwefelsaure Alkali vollständig in neutrales schwefelsaures Alkali zu verwandeln, wird darauf die Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es pag. 2. gezeigt worden ist. Die neutralen schwefelsauren Salze des Alkali's und der Talkerde werden gewogen und in Wasser aufgelöst; zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung von essigsaurer Baryterde hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärmt das Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch verwandeln sich die essigsauren Salze in kohlensaure Salze, und die kohlensaure Talkerde verliert ihre Kohlensäure ganz oder zum Theil, je nachdem das Glühen stärker oder schwächer gewesen ist. Die geglühte Masse wird mit heifsem Wasser übergossen; es wird dadurch nur das kohlensaure Alkali aufgelöst, und kohlensaure Baryterde und Talkerde bleiben ungelöst zurück. Man filtrirt die Auflösung des kohlensauren Alkali's von dem Rückstande ab, und süfst diesen aus. Das Aussüfsen mit heifsem Wasser darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sowohl kohlensaure Baryterde, als auch Talk-

erde nicht durchaus unauflöslich im Wasser sind. Die alkalische Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse geglüht, gewogen und in Chlormetall oder in schwefelsaures Alkali verwandelt, weil es dann besser gewogen werden kann. — Die vom Wasser ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryterde und Talkerde löst man in Salzsäure auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure aus der Auflösung; darauf filtrirt man die schwefelsaure Baryterde ab und verdampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs. Die erhaltene trockne Masse wird geglüht und gewogen; sie besteht nun blofs aus schwefelsaurer Talkerde. Rechnet man nun das Gewicht des schwefelsauren Alkali's zu dem der schwefelsauren Talkerde, so mufs dieses mit dem übereinstimmen, das man vor der Trennung beider erhalten hat. — Man sieht, dafs diese Methode sehr umständlich ist, und kein durchaus genaues Resultat wegen der nicht gänzlichen Unauflöslichkeit der kohlensauren Baryterde und Talkerde geben kann. Uebrigens läfst sich auf diese Weise das Kali noch am besten von der Talkerde trennen, weniger genau geschieht dies beim Natron und Lithion. Das Natron bildet im kohlensauren Zustande mit der kohlensauren Talkerde zwar ein Doppelsalz, das durch das Glühen zerstört wird, worauf beim Auswaschen mit Wasser kohlensaures Natron sich auflöst und Talkerde zurückbleibt; es kann aber dadurch mehr Talkerde aufgelöst werden, als sich sonst im Wasser allein auflösen würde. Die Trennung des Lithion kann deshalb nicht ganz genau auf die beschriebene Weise geschehen, weil das kohlensaure Lithion sehr schwer auflöslich im Wasser ist. Besser ist es daher, wenn Lithion allein von Talkerde getrennt werden soll, letztere erst durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron auf die Art zu fällen, dafs man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse mit heifsem Wasser übergiefst, das ungelöste Doppelsalz aus kohlensaurem Natron und kohlensaurer Talkerde abfiltrirt, es mit

heifsem Wasser aussüfst und darauf glüht, wodurch es zersetzt wird. Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser behandelt, welches kohlensaures Natron auflöst und Talkerde zurückläfst, deren Gewicht man bestimmt. — Aus der vom Doppelsalze abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise, wie es oben, pag. 7., angegeben worden ist.

VIII. Aluminium.

Bestimmung des Aluminiums und der Thonerde. — Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch kohlensaures und reines Ammoniak, so wie auch durch kohlensaures Kali vollständig gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und läfst sich schwer aussüfsen, was am besten mit warmem Wasser geschieht; er schwindet beim Trocknen aufserordentlich zusammen, und mufs erst sehr gut getrocknet worden sein, ehe man ihn glühen und wägen kann. Das Glühen mufs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei manchmal decrepitirt, und so einen Verlust verursachen kann.

Von den genannten Fällungsmitteln ist das kohlensaure Ammoniak das beste, und mufs daher immer angewandt werden, wenn es nicht nöthig ist, die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden. Selbst wenn man eine neutrale Auflösung von Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder andere kohlensaure Alkalien niederschlägt, so entsteht ein Brausen von Kohlensäure, weil diese sich nicht mit der Thonerde verbindet. Auch reines Ammoniak schlägt die Thonerde sehr gut nieder, und mufs in sehr vielen Fällen angewandt werden, wenn man sich nicht des kohlensauren Ammoniaks bedienen kann. Man mufs es vermeiden, einen sehr grofsen Ueberschufs davon zur Flüssigkeit zu setzen, weil dadurch Spuren von Thonerde aufgelöst werden können; denn filtrirt man den Niederschlag ab, und erwärmt man die abfiltrirte Flüssigkeit so lange, bis der Ueberschufs des Ammoniaks sich verflüch-

flüchtigt hat, so scheiden sich manchmal unbedeutende, oft beinahe ganz unwägbare, Flocken von Thonerde ab. Das kohlensaure Kali als Fällungsmittel für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Es schlägt zwar die Thonerde vollkommen nieder, doch ist es aufserordentlich schwer, ja fast unmöglich, die letzten Spuren des Kali's von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, wodurch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfseres Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Ist man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensaures Kali niederzuschlagen, so mufs man bei genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene und abfiltrirte Thonerde noch einmal durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen, und durch kohlensaures Ammoniak wieder fällen.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corund in einem solchen Zustand der Dichtigkeit vor, dafs sie durch Säuren nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher in Säuren nicht auflöslich. Von gleicher Art der Dichtigkeit sind manche in der Natur vorkommende Verbindungen der Thonerde mit einigen Basen, in welchen die Thonerde gegen letztere die Rolle einer Säure vertritt. Eine solche Verbindung ist die der Thonerde mit der Talkerde, welche Spinell heifst. Diese können nur dann in Säuren aufgelöst werden, wenn sie vorher mit reinem Kali geschmolzen worden sind. Die Zersetzung dieser Verbindungen durch reines Kali erfordert viele Vorsichtsmaafsregeln. Das Verfahren, welches dabei beobachtet wird, ist dasselbe, das man bei der Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Verbindungen mit reinem Kali anwendet. Da dieses umständlich weiter unten bei der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure angegeben wird, so halte ich nicht für nöthig, es hier zu beschreiben.

Trennung der Thonerde von der Talkerde. — Um Thonerde von Talkerde zu trennen, hat man meh-

rere Methoden. Man setzt zu der Auflösung beider so viel einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, als man für hinreichend glaubt, um die Talkerde durch reines Ammoniak unfällbar zu machen. Dann fällt man die Thonerde durch Ammoniak. Ist die Auflösung beider Erden sauer, so ist es nicht nöthig, zu derselben Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzuzufügen, weil durch die Sättigung der Säure mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht, um die Talkerde, nach dem Zusatz von Ammoniak, aufgelöst zu erhalten. Die Thonerde wird abfiltrirt und ausgesüfst; es ist indessen nicht nöthig, sie ganz vollkommen auszusüfsen, da sie noch nicht ganz rein ist, sondern noch eine kleine Menge Talkerde enthält. Selbst wenn man vorher zur Flüssigkeit eine sehr grofse Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat, kann man die Fällung einer kleinen Menge Talkerde, die wahrscheinlich aus chemischer Verwandtschaft zur Thonerde mit derselben gemeinschaftlich niederfällt, nicht vermeiden. Um diese kleine Menge Talkerde zu trennen, mufs man die Thonerde, während sie noch feucht ist, mit reiner Kaliauflösung behandeln. Am besten verfährt man dabei auf die Weise, dafs man das feuchte Filtrum mit der Thonerde in ein Becherglas thut und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, jedoch einen zu grofsen Ueberschufs derselben vermeidet. Hierauf filtrirt man die Auflösung und süfst das Filtrum vollständig aus. Zu der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure setzt man Kaliauflösung im Uebermaafs hinzu, und erhitzt das Ganze in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale. Die Thonerde löst sich in der Kalilauge auf, während die kleine Menge Talkerde ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung geschieht zwar schon in der Kälte, es ist aber immer besser Wärme anzuwenden, damit die Trennung vollständiger geschehe. Die kleine Menge der Talkerde wird nun filtrirt und ausgesüfst; darauf bringt man sie mit dem feuchten Filtrum in Chlorwasserstoffsäure, worin sie auf-

gelöst wird. Das Filtrum süfst man gehörig aus, und giefst dann die Auflösung der kleinen Menge Talkerde zu der Flüssigkeit, worin die gröfste Menge von Talkerde enthalten ist, die im Anfange von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist. Durch das Vermischen beider Flüssigkeiten hat man die ganze Menge der Talkerde beisammen; man schlägt dieselbe dann auf die Weise nieder, wie es bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben ist. — Nun mufs noch die Menge der Thonerde bestimmt werden, die in der Kalilauge aufgelöst ist. Man setzt zu der Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs die dadurch anfangs gefällte Thonerde durch ein geringes Uebermaafs der angewandten Säure wieder aufgelöst wird. Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure fällt man die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak. Diese Methode, die Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali zu fällen, ist einer andern weit vorzuziehen, die wohlfeiler ist und gewöhnlich angewandt wird. Sie besteht darin, dafs man zu der alkalischen Auflösung der Thonerde eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak setzt; hierdurch wird das Kali in Chlorkalium verwandelt, die Thonerde schlägt sich nieder und Ammoniak wird frei. Aber die grofse Menge des Ammoniaks kann bewirken, dafs etwas Thonerde aufgelöst bleibt; auch scheidet sich dann, nach Berzelius, mit der Thonerde etwas Kali ab, wodurch eine Vergröfserung des Gewichtes entsteht.

Eine andere Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, könnte darin bestehen, dafs man beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, jedoch einen Ueberschufs derselben vermeidet, zu der Auflösung ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung setzt und das Ganze erwärmt, wodurch die Thonerde würde aufgelöst werden, die Talkerde aber ungelöst zurückbleiben würde. Aber diese Methode ist der so eben beschriebenen, ungeachtet

ihrer Kürze, durchaus nicht vorzuziehen, weil, bei Gegenwart einer grofsen Menge Talkerde, durch Kali die Thonerde von ihr nicht völlig getrennt wird. Es ist daher immer besser, von der Thonerde erst die gröfste Menge der Talkerde zu scheiden, und dann die Thonerde in Kali aufzulösen. Wenn indessen sehr geringe Mengen Talkerde von sehr grofsen Mengen Thonerde zu trennen sind, so kann diese zweite Methode angewandt werden.

Eine dritte Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, besteht darin, dafs man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung beider eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali setzt. Es entsteht dabei ein starkes Brausen, die Thonerde wird vollständig niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird ausgesüfst; gewöhnlich trocknet man ihn darauf, glüht ihn und bestimmt seine Menge. Es ist indessen schon oben angeführt worden, dafs es genauer sei, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gefällt worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug ausgesüfst hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem Niederschlage in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süfst das Filtrum aus, und fällt die Thonerde von Neuem. — Die Auflösung der Talkerde dampft man bis zur Trocknifs ab, wodurch das zweifach kohlensaure Kali sich in einfach kohlensaures verwandelt, und behandelt dann die trockne Masse zur Abscheidung der Talkerde so, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde. — Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflösung beider wird mit reinem Ammoniak übersättigt, wodurch blofs die Thonerde gefällt wird. Hierbei mufs nun aber eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch deren Nichtach-

tung bei quantitativen Analysen sehr oft bedeutende Fehler entstehen können. Es wird nämlich durch Ammoniak bekanntlich die Kalkerde nicht gefällt; indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält, mit Ammoniak übersättigt wird, so zieht sie nach kürzerer oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an, und es setzen sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde an die Wände des Glases an. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob Ammoniak im gröſseren oder geringeren Ueberschusse vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch Ammoniak trennen will, so muſs man einen bedeutenden Ueberschuſs desselben vermeiden; man muſs ferner die gefällte Thonerde so schnell wie möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden. Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird nun gewogen, darauf übergieſst man sie mit etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt.

Trennung der Thonerde von der Talkerde und Kalkerde. — Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt dann die Thonerde durch reines Ammoniak. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird schnell abfiltrirt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt

werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die gröfste Menge der Talkerde; eine kleine Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird auf die Art, wie es oben beschrieben worden ist, in reiner Kaliauflösung aufgelöst, wodurch man die kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und welche die gröfste Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird nun durch kohlensaures Kali auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben angeführt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, dafs man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali setzt, wodurch man nur die Thonerde niederzuschlagen, und die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trocknifs abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heifsem Wasser behandelt, so bleiben kohlensaure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste. — Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dafs sie nur dann anwendbar ist, wenn eine aufserordentlich kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach kohlensaure Kali werden die Kalkerde und Talkerde in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Die zweifach kohlensaure Talkerde ist im Wasser ziemlich leicht auflöslich, die zweifach kohlensaure Kalkerde hingegen ist darin sehr schwerlöslich. Wenn daher

die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so mufs man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach kohlensaurem Kali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man immer zu befürchten, dafs die gefällte Thonerde zweifach kohlensaure Kalkerde enthält.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des reinen Ammoniaks, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beobachten. Man mufs die gefällte Thonerde sehr schnell filtriren, damit sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunreinigt werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn sie mit Ammoniak gemischt sind, ziehen, wie die Kalkerdeauflösungen unter gleichen Umständen, Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an.

Trennung der Thonerde von der Baryterde. — Die Trennung der Thonerde von der Baryterde geschieht durch Schwefelsäure, wodurch die Baryterde gefällt wird. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak, oder durch kohlensaures Ammoniak, niedergeschlagen.

Trennung der Thonerde von den Alkalien. — Die Trennung der Thonerde von den feuerbeständigen Alkalien geschieht durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel; hierdurch wird das ammoniakalische Salz, das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure, woran die Thonerde gebunden war, entstanden ist, verflüchtigt, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück, mit welcher es in der Auflösung vor der Trennung von der Thonerde verbunden war. Ist die Säure, mit welcher Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefelsäure,

so mufs das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es pag. 2. gezeigt worden ist.

Trennung der Thonerde von der Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Hat man Thonerde zu trennen von Talkerde, Kalkerde und einem feuerbeständigen Alkali, welche Trennungen häufig, vorzüglich bei Mineralanalysen, vorkommen, so setzt man zur Auflösung dieser Substanzen zuerst Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann reines Ammoniak, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird, hinzu. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden ist, durch Kaliauflösung, löst sie in einer Säure auf, und setzt die Auflösung zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit. Diese dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze, und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, p. 30., angegeben worden ist

IX. Beryllium.

Bestimmung des Berylliums und der Beryllerde. — Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde, er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen.

Trennung der Beryllerde von der Thon-

erde. — Von der Thonerde trennt man die Beryllerde vermittelst ihrer Auflöslichkeit in kohlensauren Alkalien, wozu man kohlensaures Ammoniak wählt. Die Trennung kann nach zwei Methoden geschehen. Nach der einen Methode setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs, und läfst das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, dafs das kohlensaure Ammoniak in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, denn eine kleine Menge desselben fällt die Beryllerde, und nur eine sehr grofse Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, dafs nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmählig vermindert, weil die Beryllerde sich nach und nach auflöst. Man filtrirt darauf die Thonerde, süfst sie aus, und bestimmt, wenn sie getrocknet und geglüht worden ist, ihr Gewicht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trocknifs abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt beide Erden gemeinschaftlich durch reines Ammoniak nieder. Den voluminösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süfst es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Nieder-

schlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; da hingegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Trennung der Beryllerde von der Talkerde. — Die Trennung der Beryllerde von der Talkerde kann gerade so geschehen, wie die Trennung der Thonerde von der Talkerde nach der ersten Methode, die ich pag. 34. angegeben habe; denn die Beryllerde ist, wie die Thonerde, leicht auflöslich in einer Auflösung von reinem Kali.

Trennung der Beryllerde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Auch die Trennung der Beryllerde von der Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak (pag. 36.); eben so die Trennung der Beryllerde von der Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

X. Thorium.

Bestimmung des Thoriums und der Thorerde. — Die Thorerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von reinem Kali, vollständig gefällt. Der entstandene Niederschlag läfst sich, besonders wenn eine Kaliauflösung zur Fällung angewandt wurde, schwer, wie ein Niederschlag, der aus Thonerde besteht, auswaschen. Die Thorerde kann indessen noch, nach Berzelius (Poggendorff's Annal. Bd. XVI. p. 410.), auf eine eigenthümliche Weise

gefällt, und von andern Substanzen getrennt werden. Setzt man zu der Auflösung der Thorerde in einer Säure schwefelsaures Kali in fester Form, so zeigt sich zwar im Anfange keine Fällung, aber allmählig fängt die Auflösung an trübe zu werden, und in dem Maafse, wie sich das Salz auflöst, setzt sich in der Flüssigkeit und an die Wände des Glases ein weifses Krystallmehl ab, welches schwefelsaures Thorerde-Kali ist. Wenn die Auflösung der Thorerde neutral oder sehr concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht den ganzen Gehalt der Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ausgefällt, weil sich das schwefelsaure Kali bald mit einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, welche man durch Umschütteln nicht vollständig davon absondern kann, so dafs deshalb die Thorerde auf diese Weise nicht vollständig ausgefällt wird. Wenn man indessen eine durch's Kochen gesättigte und heifse Auflösung von schwefelsaurem Kali anwendet und diese hinzusetzt, so lange sich noch eine Trübung zeigt, so ist nach dem Erkalten die Thorerde vollständig gefällt worden, selbst wenn die Auflösung Säure im Ueberschufs enthielt. Es ist indessen gut, eine sehr saure Auflösung der Thorerde durch Ammoniak vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kali's der Sättigung nahe zu bringen. Das gefällte Doppelsalz mufs mit einer kalten gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen werden, in welcher es ganz unauflöslich ist. Es wird darauf auf dem Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, von welchem es ohne Rückstand aufgelöst wird. Aus der Auflösung wird dann durch eine Auflösung von reinem Kali die Thorerde gefällt.

Trennung der Thorerde von der Thonerde und Beryllerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst einer Auflösung von reinem Kali, in welchem letztere Erden auflöslich sind. Die Auflösung, welche die Erden enthält, wird mit einem Ueberschufs von Kalilösung gefällt, und der entstandene Niederschlag der Thor-

erde mit derselben noch gekocht. Aus der von derselben abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit können die Thonerde sowohl, als auch die Beryllerde auf die Weise gefällt werden, wie es pag. 35. angegeben worden ist.

Trennung der Thorerde von der Talkerde. — Diese Trennung ist von Berzelius auf die Weise bewerkstelligt worden, dafs zu der sauren Auflösung beider in Chlorwasserstoffsäure Ammoniak gesetzt wurde, wodurch die Thorerde gefällt wurde, die Talkerde indessen wegen des entstandenen Chlorwasserstoff-Ammoniaks aufgelöst blieb.

Trennung der Thorerde von der Kalkerde. — Diese kann leicht, wenn beide Erden aufgelöst sind, durch Ammoniak geschehen. Die gefällte Thorerde mufs schnell filtrirt werden, weil sie sonst beim Zutritt der Luft durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden könnte.

Trennung der Thorerde von den Alkalien. — Sie geschieht ebenfalls durch Ammoniak.

XI. Yttrium.

Bestimmung des Yttriums und der Yttererde. — Die Yttererde kann aus ihren Auflösungen durch reine Alkalien gefällt werden. Man kann hierzu in den meisten Fällen Ammoniak anwenden; doch wenn die Yttererde in Salpetersäure, oder vorzüglich, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, so mufs man sich nur des reinen Kali's bedienen, weil das Ammoniak in diesen Fällen basische Yttererdesalze niederschlägt. Aber auch selbst auf diese Weise ist es, nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. pag. 581.), fast unmöglich, die Yttererde ganz vom schwefelsauren Kali zu befreien.

Trennung der Yttererde von der Thonerde und der Beryllerde. — Von der Thonerde und Beryllerde trennt man die Yttererde, wenn man die Auflö-

sung derselben mit einer Kaliauflösung erhitzt; es werden hierdurch die Thonerde und die Beryllerde aufgelöst.

Trennung der Yttererde von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Yttererde durch Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat.

Trennung der Yttererde von Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Yttererde von diesen Basen geschieht auf eben die Weise, wie die Trennung der Thonerde von denselben.

XII. Cerium.

Bestimmung des Ceriums und der Ceroxyde. — Die Oxyde des Ceriums können aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch eine Auflösung von reinem Kali, denn Ammoniak fällt, nach Berzelius, fast nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen besteht er immer aus Ceroxyd, wenn er auch vor dem Glühen aus Ceroxydul bestand. Wenn nur Oxydul in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so muſs die Menge desselben aus der gefundenen Menge des Oxyds berechnet werden.

Trennung der Ceroxyde von der Yttererde. — Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf eine ähnliche Weise geschieden, wie die Thorerde von mehreren Substanzen getrennt werden kann. Man setzt zu der Auflösung, welche Yttererde und die Oxyde des Ceriums, oder nur eins derselben enthält, sie mag nun sauer oder neutral sein, eine Kruste von krystallisirtem schwefelsauren Kali; dies geschieht am besten so, daſs die Kruste noch über der Oberfläche der Auflösung her-

vorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali gesättigt werden können. Die Ceroxyde sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft, sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete auflöslich, das durch die Ceroxyde gebildete hingegen unauflöslich in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Der durch die Ceroxyde entstehende Niederschlag ist pulverig und hat, wenn er Ceroxydul enthält, eine weifse Farbe; enthält er aber Ceroxyd, so ist er citronengelb. Man läfst ihn sich absetzen und filtrirt ihn nach 24 Stunden, wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali aus. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit reiner Kaliauflösung, in einem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen, und damit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so enthält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn das Gefällte ausgesüfst ist, wird es geglüht, wodurch es zimmetbraun wird, und sich vollständig in Ceroxyd verwandelt, wenn auch vorher Ceroxydul vorhanden war. Die Flüssigkeit, aus welcher die Ceroxyde geschieden sind, enthält nun schwefelsaures Yttererde-Kali; man fällt aus ihr die Yttererde durch Kaliauflösung.

T r e n n u n g d e r C e r o x y d e v o n d e n E r d e n u n d d e n A l k a l i e n. — Von der Beryllerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Ceroxyde auf die Weise, wie man die Yttererde von diesen Substanzen trennt.

XIII. Zirconium.

B e s t i m m u n g d e s Z i r c o n i u m s u n d d e r Z i r c o n e r d e. — Die Zirconerde wird aus ihren Auflösungen

durch reines Ammoniak, und auch durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen, doch fällt ersteres sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Aussüfsen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen. — Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 136.), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, dafs die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der gröfste Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und mufs deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit reiner Kaliauflösung gekocht; es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Trennung der Zirconerde von den Erden und den Alkalien. — Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde, und vorzüglich die Beryllerde in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam von den Auflösungen derselben gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron tröpfelt, so geschieht dies sehr schnell. Aus der Lösung wird die Zirconerde gefällt, wenn die Flüssigkeit gekocht, darauf mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt und wieder gekocht wird. Ein Theil der Zirconerde ist nämlich von der überschüssigen

Kohlensäure aufgelöst, und wird daher durch's Kochen gefällt; der andere Theil ist im einfach kohlensauren Kali aufgelöst, und wird durch das Ammoniak des zersetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks gefällt. Auf diese Weise kann die Zirconerde von der Thonerde getrennt werden; von der Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien kann man sie ebenfalls auf dieselbe Weise trennen. Wie man sie indessen von den Ceroxyden, der Yttererde und Beryllerde sehr genau trennen kann, mufs noch ausgemittelt werden; die beste Methode, die man bis jetzt kennt, ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. pag. 208.), folgende: Man versetzt die kochende Auflösung mit schwefelsaurem Kali, wodurch der gröfste Theil der Zirconerde als basisches Salz niederfällt. Man setzt dann zur Auflösung, die sauer ist, ein wenig Ammoniak hinzu, aber nicht so viel, dafs die freie Säure übersättigt wird; denn hierdurch würden die Ceroxyde, die Yttererde und die Beryllerde gefällt werden. Man wäscht die gefällte basische schwefelsaure Zirconerde mit reinem Wasser aus, wodurch indessen eine geringe Menge derselben aufgelöst wird. Sie wird darauf mit reiner Kaliauflösung so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. — Aus der vom Zirconerdesalze abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die andern Substanzen nach Methoden, die schon erörtert sind.

XIV. Mangan.

Bestimmung des Manganoxyduls. — Das Manganoxydul kann durch mehrere von den Reagentien niedergeschlagen werden, durch welche man die Talkerde, mit welcher es in seinen chemischen Eigenschaften Aehnlichkeit hat, fällt. Das beste Fällungsmittel des Manganoxyduls ist das kohlensaure Kali. Es sind bei der Fällung des Manganoxyduls durch kohlensaures Kali viele von den Vorsichtsmaafsregeln nothwendig, welche bei der

quan-

quantitativen Bestimmung der Talkerde umständlich angegeben sind. Die Fällung mufs kochend geschehen; am besten ist es, die Auflösung des Manganoxyduls, nachdem sie mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Kali versetzt worden ist, bei starker Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockne Masse wird darauf mit heifsem Wasser übergossen; es bleibt kohlensaures Manganoxydul zurück, welches im Wasser ganz unauflöslich ist, und sich deshalb besser als die kohlensaure Talkerde aussüfsen läfst. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist daher auch nichts von dem kohlensauren Manganoxydul enthalten. Das kohlensaure Manganoxydul wird darauf getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert es seine Kohlensäure, und verwandelt sich in braunes Manganoxyd-Oxydul, wozu indessen eine ziemlich starke Glühhitze, die aber nur Rothglühhitze zu sein braucht, nothwendig ist. Aus dem Gewichte des Oxyd-Oxyduls berechnet man nun die Menge des Oxyduls, wenn das Mangan als solches in der untersuchten Substanz vorhanden war.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Manganoxydul durch kohlensaures Kali gefällt werden soll, bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so mufs man eben so verfahren, wie bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Kali, und sich nicht täuschen in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's.

Das Manganoxydul wird auch durch reine Kaliauflösung, wie die Talkerde, gefällt. Der Niederschlag, der Manganoxydulhydrat ist, sieht erst weifs aus, aber auf dem Filtrum, während des Aussüfsens, verändert er sehr bald seine Farbe durch Anziehung von Sauerstoff, und wird von der Oberfläche aus schwarz. Man verwandelt diesen Niederschlag durch sehr starkes Glühen ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul. — Indessen nur in wenigen Fällen bedient man sich des reinen Kali's zur Fäl-

lung des Manganoxyduls; man zieht gewöhnlich das kohlensaure Kali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und die aufser Manganoxydul keine fixe Bestandtheile enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden; doch geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. Wenn schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luft geglüht wird, so verliert es einen geringen Theil seiner Säure, und daher kömmt es, dafs nach dem Glühen eine sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht mehr aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlich nur gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul schwach geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kann auf diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig umständliche Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verfahren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das bei der Talkerde, welches oben, p. 22., beschrieben ist. Es ist hierbei gut, einen sehr grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben ohne Verlust des Rückstandes zu verjagen.

Bestimmung des Manganoxyds und des Mangansuperoxyds. — Ist in der Flüssigkeit das Mangan als Oxyd enthalten, was nur selten der Fall ist, so kann man dieses durch Ammoniak niederschlagen. Der erhaltene Niederschlag von Manganoxyd verwandelt sich bei starkem Glühen in Manganoxyd-Oxydul; da aber dazu eine so starke Hitze gehört, dafs sie nicht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorgebracht werden kann, und da man auch durch schwächeres Erhitzen nicht ganz sicher sein kann, dafs das Oxyd keinen Sauerstoff verliere, so ist es besser, das Oxyd vorher in der Flüssigkeit in Oxydul, oder, wenn das Mangan als dem Oxyde entsprechendes Chlorid in einer Flüssigkeit enthalten ist, dasselbe in Chlorür zu verwandeln. Dies geschieht am leichtesten auf die Weise, dafs man zu der

Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt und sie längere Zeit erwärmt; es wird dann unter Chlorentwickelung das Chlorid in Chlorür umgeändert. Man mufs nicht, statt der Chlorwasserstoffsäure, Zucker, Gummi oder andere organische Substanzen zu der Auflösung setzen, wie dies vorgeschlagen ist; die Verwandlung des Oxyds in Oxydul wird zwar dadurch bewirkt, aber die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen kann in sehr vielen Fällen nachtheilig wirken, und die Fällung vieler Substanzen durch Alkalien ganz hindern. Am besten würde sich, wenn man auf solche Weise das Oxyd in Oxydul verwandeln wollte, Alkohol dazu eignen.

Hat man Manganoxyd, das in der Natur im reinen Zustande, und in seiner Verbindung mit Wasser vorkommt, oder hat man Mangansuperoxyd und Substanzen, die dasselbe enthalten, zu untersuchen, so ist es am besten, diese, wenn sie keine andere fixe Bestandtheile als Mangan enthalten, so lange zu glühen, bis sie vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt sind. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn keine flüchtige Substanzen, wie z. B. Wasser, in der Verbindung enthalten waren. Wie man das Gewicht des Wassers bestimmt, wird erst weiter unten (beim Wasserstoff) erörtert werden. — Das Manganoxyd-Oxydul ist eine Oxydationsstufe des Mangans, die, nach Arfvedson's Versuchen (*Afhandlingar i Fysik*, T. VI. p. 227.), sich durch Rothglühhitze nicht verändert. Manganoxydul und kohlensaures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark glüht, und den Zutritt der atmosphärischen Luft nicht gänzlich verhindert. Manganoxyd und Mangansuperoxyd indessen verwandeln sich erst durch Weifsglühhitze in Manganoxyd-Oxydul. Es ist daher nöthig, sie in einem kleinen gewogenen Platintiegel, den man in einen gröfseren Tiegel gestellt hat, durch Kohlenfeuer zu glühen. — Sind nun in der zu un-

tersuchenden Substanz noch fremde Stoffe, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe der Wärme aufgelöst; aus dieser Lösung trennt man die fremden Bestandtheile von dem aufgelösten Manganoxydul.

Trennung des Manganoxyduls von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde und der Thorerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von diesen Substanzen kann wohl auf dieselbe Weise geschehen, wie die Trennung derselben von der Talkerde geschieht. Das Manganoxydul wird durch Ammoniak nicht gefällt, wenn die Auflösung sehr viel Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Die andern Substanzen hingegen werden durch dasselbe niedergeschlagen. Hierbei ist noch als Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, den Niederschlag bald zu filtriren, weil in der ammoniakalischen Auflösung das Manganoxydul sich bald höher oxydirt, und als Oxyd sich abscheidet. — Die Trennung der Ceroxyde und der Thorerde vom Manganoxydul kann besser als durch Ammoniak vermittelst schwefelsauren Kali's geschehen, indem jene Substanzen auf die Weise dadurch gefällt werden, wie es pag. 45. und pag. 43. gezeigt wurde. Nach der Fällung derselben schlägt man das Manganoxydul nieder.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und der Beryllerde. — Auch von der Thonerde und Beryllerde kann man das Manganoxydul auf dieselbe Weise trennen. Es pflegt aber immer, wenn auch viel Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist, durch reines Ammoniak mit der Thonerde und Beryllerde etwas Manganoxydul gefällt zu werden. Man sieht dies daran, dafs die gefällten Erden sich bald an der Luft etwas bräunlich färben, weil die kleine Menge des gefällten Manganoxyduls durch den Zutritt der Luft in Oxyd verwandelt wird. Die gefällte Thonerde und Beryllerde mufs daher durch reine Kaliauflösung wieder aufgelöst werden, wobei das Manganoxyd unaufgelöst zu-

rückbleibt; überhaupt mufs man so verfahren, wie man bei der Trennung der Talkerde von der Thonerde durch Ammoniak zu verfahren pflegt, und wie es oben, p. 34., angegeben ist. — Man kann auch Thonerde, Beryllerde und Manganoxydul unmittelbar durch Kali trennen, wenn man die Auflösung beider mit einem Uebermaafs von reiner Kaliauflösung gelinde kocht. Sind indessen viele ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit, so ist es besser und minder kostspielig, diese durch kohlensaures Kali in der Hitze zu zersetzen. — Durch zweifach kohlensaures Kali hingegen kann das Manganoxydul nicht von der Thonerde getrennt werden, weil das Manganoxydul nur in sehr geringer Menge vom zweifach kohlensauren Kali aufgelöst wird.

Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde geschieht auf folgende Weise: Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, dafs durch nachher hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Man setzt darauf so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefällt ist. Hierbei ist es selbst nicht nothwendig, dafs das Schwefelwasserstoff-Ammoniak kein freies Ammoniak enthalte. Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit fleischrother, in gröfserer Menge, mit mehr in's Rothe spielender Farbe gefällt. Wenn sich Alles vollständig abgesetzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren, ehe der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, so würde die Flüssigkeit zu langsam durch's Papier laufen. Das Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem Wasser ausgesüfst, sondern mit Wasser, zu welchem man Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Nach dem Aussüfsen verän-

dert das Schwefelmangan auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydirt sich und wird auf der Oberfläche braun und endlich schwarz. Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des Schwefelmangans, durchaus nothwendig, hinter einander zu filtriren und auszusüfsen. Wegen der schnellen Oxydirbarkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es auch unmöglich, aus dem Gewichte desselben die Menge des Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es daher mit dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas, und übergiefst es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt das Glas sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Kali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben, pag. 50., angegeben ist, verwandeln. — Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit längere Zeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt die Talkerde in derselben quantitativ. Man fällt sie entweder durch kohlensaures Kali, oder besser, man verwandelt sie in schwefelsaure Talkerde. — Oft auch werden Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Eine andere Methode, Manganoxydul von Talkerde zu trennen, hat Stromeyer (Poggendorff's Annalen, Bd. XI. pag. 169.) angegeben. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche beide Substanzen aufgelöst enthält, einen

Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden. In der Kälte bildet sich darin durch hineingeleitetes Chlorgas Manganchlorid. Durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali wird aus dieser Auflösung Manganoxyd gefällt, während die Talkerde dadurch nicht niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe durch Abdampfung bis zur Trocknifs bei starker Hitze erhalten werden. Stromeyer schreibt zur Fällung der Talkerde eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher Ammoniak hinzugesetzt worden ist, vor. — Statt des Chlorgases kann man sich, wenn nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talkerde zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei gröfseren Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak, so dafs, wenn sie nun mit Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde ge-

trennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich in der That mit der oxalsauren Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist. In diesem Falle mufs man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak genug eines Ammoniaksalzes entsteht. Man fällt darauf das Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan, filtrirt aber das Schwefelmangan sehr bald, nachdem es sich etwas gesetzt hat, und bedeckt sorgfältig den Trichter und das Glas mit Glasplatten, um so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, damit das Schwefelmangan nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Am besten ist es, die Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korke verschlossen werden kann, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu versetzen, damit man nachher das Schwefelmangan sich gut absetzen lassen kann, ohne dafs ein Zutritt von atmosphärischer Luft statt findet. Wenn nun das Schwefelmangan mit Wasser, zu dem man etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat, hinter einander ausgesüfst worden ist, wird es mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Zu der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so lange Chlorwasserstoffsäure, bis sie sauer geworden ist, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und erwärmt sie so lange gelinde, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; es scheiden sich dabei immer Spuren von Schwefel aus, die durch Filtriren von der Flüs-

sigkeit getrennt werden. Darauf übersättigt man die Auflösung etwas mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde.

Man kann sich auch mit vielem Vortheile zur Scheidung des Manganoxyduls von der Kalkerde des Chlorgases oder des Broms bedienen. Nachdem in der chlorwasserstoffsauren Auflösung beider Basen das Mangan in Chlorid oder Bromid verwandelt worden ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Flasche, welche verkorkt werden kann. In derselben fällt man vermittelst eines kleinen Ueberschusses von verdünntem Ammoniak das Manganoxyd, verschliefst die Flasche gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, und läfst das Oxyd sich vollständig absondern. Man trennt darauf die klare Flüssigkeit, süfst das Manganoxyd sehr schnell aus, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

T r e n n u n g d e s M a n g a n o x y d u l s v o n d e r T h o n e r d e , T a l k e r d e u n d K a l k e r d e. — Sollen Thonerde, Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt werden, so ist der Gang der Untersuchung verschieden, je nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer oder bedeutender ist. Im erstern Falle wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, was nicht nothwendig ist, wenn sie freie Säure enthält; darauf wird mit Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit welcher zugleich immer Spuren von Talkerde und Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens wird die Thonerde so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um von ihr die Spuren von Manganoxydul und Talkerde zu trennen, mit Kali auf die Weise behandelt, wie es oben,

pag. 34., angegeben ist; die kleinen Mengen von Manganoxydul und Talkerde werden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit der Flüssigkeit vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man trennt darauf das Manganoxydul von der Talkerde auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist.

Ist hingegen die Menge des Manganoxyduls gröfser, so wird, nachdem die Thonerde mit Spuren von Talkerde und Manganoxydul durch Ammoniak gefällt worden ist, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelmangan gefällt. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man sie, übersättigt sie mit Ammoniak und fällt aus ihr durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Man kann die Auflösung des Schwefelmangans, die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Spuren von Manganoxydul und Talkerde, die mit der Thonerde zugleich gefällt, und von ihr durch Kali getrennt worden sind, und die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mit einander vermischen, und hierauf die Talkerde von dem Manganoxydul trennen. Besser ist es indessen, aus der Auflösung des Schwefelmangans das Manganoxydul, und aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde allein zu fällen, und dann die Spuren von Talkerde und Manganoxydul, die mit der Thonerde gefällt worden sind, ebenfalls allein zu analysiren und quantitativ zu bestimmen.

Trennung des Manganoxyduls von der Strontianerde. — Von der Strontianerde kann man das Manganoxydul auf folgende Weise trennen: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht; ist die Auflösung sauer, so braucht man nicht Chlorwasserstoff-Ammoniak, sondern nur Am-

moniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben mufs man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Talkerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Bd. XIV. pag. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den Alkalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von den feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher angegeben worden ist.

XV. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyduls. — Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag nun in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so wird sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der

Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation dann nicht eher, als bis die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder eine hinreichende Menge Brom hinzusetzt. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, dafs alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch ganz vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Aussüfsen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indessen schwindet er aufserordentlich, und bildet eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag gleich dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein mufs. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne dafs dadurch etwas reducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht wird. — Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls oder des Oxyd-Oxy-

duls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszusüfsen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschufs an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschlagen worden, so mufs man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. Auch vom kohlensauren Kali und kohlensauren Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält sie Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach kohlensaure Alkali etwas Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd als Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, dessen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, das als ein voluminöser schwarzer Niederschlag sich sehr langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit nur gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinter einander und süfst es mit Wasser aus, zu dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist. Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Flüssigkeit viele organische Substanzen enthalten sind. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit sus-

pendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie dann, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt. — Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine röthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Weil es sich so schnell oxydirt, so kann man aus seinem Gewichte nicht die Menge des Eisenoxyds berechnen, sondern mufs es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, süfst das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie, oder leitet Chlorgas durch dieselbe. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure oder das Chlor in Oxyd verwandelt und durch Ammoniak gefällt. — Man mufs das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht gleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens gleich in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf manche Arten Papier erzeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak zum Theil verhindert werden könnte. — Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sich befindet. Eisenoxyd wird mit denselben Erscheinungen vom Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, wie

Eisenoxyd. Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glüht, und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, so kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hierzu gehört indessen eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht gut hervorgebracht werden kann. Es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen mit dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muffel eines kleinen Probierofens glüht.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr grofs ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, und fängt dann an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer, und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt ziemlich nahe ist, mufs man mit dem Zusetzen des Ammoniaks behutsam sein; man bedient sich dann nur eines sehr mit Wasser verdünnten Ammoniaks, und setzt dieses so lange tropfenweise zu der Flüssigkeit, bis eine Quantität Eisenoxyd gefällt und beim Umrühren nicht wieder aufgelöst wird. Darauf läfst man die Flüssigkeit an einem sehr wenig erwärmten Orte stehen, wodurch die kleine Quantität des gefällten Eisenoxyds wieder aufgelöst wird. Man setzt nun wieder eine sehr geringe Menge des verdünnten Ammoniaks hinzu, erwärmt die Flüssigkeit, und fährt damit so lange fort, bis eine kleine Menge Eisenoxyd unaufgelöst bleibt. Die über

der kleinen Menge Eisenoxyd befindliche Flüssigkeit mufs indessen eine rothe Farbe haben und die gröfste Menge des Eisenoxyds noch aufgelöst enthalten. Hat man durch einen gröfseren Zusatz von Ammoniak alles Eisenoxyd niedergeschlagen, so setzt man wieder mit vielem Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, um die gröfste Menge des Eisenoxyds wieder aufzulösen. Darauf setzt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren Salzes hinzu, wodurch ein starker zimmetbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd entsteht, der weit voluminöser ist, als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Alle diese Vorsichtsmaafsregeln sind nothwendig, um keine Spur des Mangans mitzufällen. Wenn vor dem Zusatz des bernsteinsauren Alkali's etwas Eisenoxyd gefällt, der gröfste Theil desselben aber noch aufgelöst ist und der Flüssigkeit eine rothe Farbe mittheilt, so kann man sicher sein, dafs keine Spur von Manganoxydul mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen ist. War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des bernsteinsauren Salzes nicht gehörig durch Ammoniak gesättigt, so können nachher Spuren von bernsteinsaurem Eisenoxyd aufgelöst bleiben. — Wenn aus der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes das Eisenoxyd als bernsteinsaures gefällt werden soll, so kann natürlich das neutrale bernsteinsaure Alkali gleich zu der Eisenoxydauflösung gesetzt werden. Man filtrirt nach dem vollständigen Erkalten das bernsteinsaure Eisenoxyd und süfst es durch kaltes Wasser aus; denn warmes Wasser zersetzt es und löst saures bernsteinsaures Eisenoxyd auf. Man kann sich zu dieser Fällung des krystallisirten bernsteinsauren Natrons bedienen, das man immer neutral erhalten kann; gewöhnlich wendet man indessen neutrales bernsteinsaures Ammoniak an, und in sehr vielen Fällen darf man nur dieses anwenden. Des krystallisirten bernsteinsauren Ammoniaks mufs man sich aber nicht bedienen, weil dies sauer ist; man mufs hierzu verdünntes Ammoniak mit Bernsteinsäure sät-

sättigen. — Wenn das bernsteinsaure Eisenoxyd ausgesüfst und getrocknet worden ist, wird es geglüht. Beim Glühen im Platintiegel mufs man sorgfältig durch einen an den Tiegel gelegten kalten Körper einen Luftstrom unterhalten, damit durch die Kohle der Bernsteinsäure nicht etwas Eisenoxyd reducirt werde. Bei kleinen Mengen von bernsteinsaurem Eisenoxyde ist es leicht zu verhindern, dafs während des Glühens keine Spur von Eisenoxyd reducirt werde; bei grofsen Quantitäten ist es aber schwerer. Man kann indessen nach dem Aussüfsen des bernsteinsauren Eisenoxyds, nach Berzelius, den gröfsten Theil der Bernsteinsäure aus ihm dadurch entfernen, dafs man es auf dem Filtrum mit verdünntem Ammoniak übergiefst; dieses zieht Bernsteinsäure aus, wodurch das Volumen des Niederschlags geringer, und die Farbe desselben dunkler wird.

Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Manganoxydul. Man fällt es entweder durch kohlensaures Kali als kohlensaures Manganoxydul, oder man verwandelt es in schwefelsaures Manganoxydul. Im letztern Fall mufs natürlich das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak, und nicht durch bernsteinsaures Natron gefällt worden sein.

Diese Methode, Eisenoxyd von Manganoxydul zu trennen, hat keine Schwierigkeiten, wenn die Menge des Eisenoxyds sehr bedeutend ist. Bei geringeren Quantitäten desselben hält es schwer, die Flüssigkeit mit Ammoniak so zu neutralisiren, dafs der gröfste Theil des Eisenoxyds noch aufgelöst bleibt, und nur ein geringer Theil desselben niedergeschlagen wird; denn ein Tropfen vom hinzugesetzten sehr verdünnten Ammoniak kann oft die ganze geringe Menge des Eisenoxyds fällen. Die Schwierigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn zugleich die Menge des Manganoxyduls sehr grofs ist; denn dann kann in der neutralisirten Flüssigkeit sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft Manganoxyd bilden und sich mit

dem Eisenoxyd niederschlagen. Ist daher nur eine kleine Menge von Eisenoxyd von einer sehr bedeutenden Menge Manganoxydul zu trennen, so verfährt man am besten so: Man setzt zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt darauf durch Ammoniak das Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man vermeidet hierbei einen Ueberschufs an Ammoniak, und filtrirt das gefällte Eisenoxyd so schnell wie möglich, um einer Oxydation des Manganoxyduls zuvorzukommen. Sollte man befürchten, dafs das auf diese Weise gefällte Eisenoxyd noch manganhaltig sei, so braucht man es nur in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und es aus dieser Auflösung dann als bernsteinsaures Eisenoxyd zu fällen, was sehr leicht geschehen kann, weil dann in der Auflösung viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul enthalten ist.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man sich, nach Hisinger (*Afhandligar i Fysik, T. III. pag.* 152.), eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat dabei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war, hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise beider Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die Benzoësäure bedeutend mehr Kohlenstoff enthält als die Bernsteinsäure, so mufs man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, dafs etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch Ammoniak dem benzoësauren Eisenoxyd den gröfsten Theil der Säure, wie beim bernsteinsauren Eisenoxyd, entziehen.

Trennung des Eisenoxyds von der Zirconerde. — Von der Zirconerde trennt man das Eisenoxyd

auf folgende Weise: Zu der verdünnten Auflösung beider setzt man eine Auflösung von Weinsteinsäure. Diese hat die Eigenschaft, daſs sie in sehr vielen Auflösungen von Metalloxyden und Erdarten die Fällbarkeit derselben durch Alkalien verhindert; hierzu gehört das Eisenoxyd sowohl wie die Zirconerde. Hat man daher zu der Auflösung beider eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht durch im Ueberschuſs hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag. Man setzt darauf so lange Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Das Eisenoxyd wird hierdurch als Schwefeleisen gefällt, die Zirconerde indessen wird nicht verändert. Wenn der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit nur gelblich gefärbt ist, filtrirt man ihn hinter einander; bleibt hingegen die Flüssigkeit grünlich, so digerirt man vorher das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist. Man süſst das Schwefeleisen sehr bald vollständig mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt ist, und verwandelt es in Eisenoxyd auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist. Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockniſs abgedampft, und die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel so lange beim Zutritt der Luft geglüht, bis sie weiſs geworden ist. Dies ist indessen etwas schwer zu bewirken, wenn die Menge der trocknen Masse ziemlich bedeutend ist, weil die Kohle der Weinsteinsäure schwer vollständig verbrennt. Das Verbrennen derselben geschieht indessen sehr leicht, wenn man die trockne Masse in eine kleine tarirte Platinschale legt, und diese in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens setzt. Man wägt darauf die erhaltene Zirconerde. Ist die Weinsteinsäure mit fixen Bestandtheilen verunreinigt, enthält sie z. B. Kalkerde, so findet sich dieselbe, nach dem Versuche, bei der Zirconerde.

Trennung des Eisenoxyds von den Ceroxyden. — Von den Ceroxyden trennt man das Eisenoxyd vermittelst schwefelsauren Kali's auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von denselben trennt (pag. 45).

Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde. — Von der Yttererde kann das Eisenoxyd auf dieselbe Weise getrennt werden, wie die Zirconerde von demselben geschieden wird. Man hat indessen gewöhnlich die Yttererde von dem Eisenoxyd auf die Weise getrennt, dafs man die Auflösung beider mit Ammoniak sättigte, darauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak fällte, und aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde durch mehr hinzugefügtes Ammoniak niederschlug.

Trennung des Eisenoxyds von der Thorerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst schwefelsauren Kali's, durch welches die Thorerde auf die Weise gefällt wird, wie es oben, pag. 43., gezeigt wurde.

Trennung des Eisenoxyds von der Beryllerde und der Thonerde. — Von der Beryllerde und Thonerde trennt man das Eisenoxyd durch Kali. Die Auflösung wird bis zu einem etwas geringen Volumen abgedampft, dann in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde und Beryllerde wieder aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, süfst das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde, und die Beryllerde durch reines Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so

trennt man sie auf die Weise, wie es pag. 41. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt. — Diese Methode hat nur das Unangenehme, dafs ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist, denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxyds kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, dafs eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Wenn indessen die Menge der Thonerde oder der Beryllerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering ist, so kann auch diese Probe nicht mit Sicherheit angewandt werden.

Trennung des Eisenoxyds von der Talkerde. — Die Talkerde wird vom Eisenoxyd beinahe auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul, von demselben geschieden. Man setzt zu der Auflösung der Talkerde und des Eisenoxyds zuerst Chlorwasserstoff-Ammoniak und fügt darauf Ammoniak im Uebermaafs hinzu. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Durch das Ammoniak fällt mit dem Eisenoxyd immer eine kleine Menge von Talkerde nieder, selbst wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks bedeutend gewesen ist. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak genau gesättigt, und dann mit einem neutralen bernsteinsauren alkalischen Salze mit den Vorsichtsmaafsregeln gefällt, die oben, pag. 63., umständlich ange-

geben sind. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Talkerde enthält, wird zu der gemischt, die vom Eisenoxydniederschlage, der durch's Ammoniak entstanden war, abfiltrirt wurde, und welche die gröfste Menge der Talkerde enthält. Aus der Flüssigkeit, welche nun die ganze Menge der Talkerde enthält, schlägt man dieselbe nieder.

Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und der Strontianerde. — Von der Kalkerde und Strontianerde trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, welches die beiden Erden nicht niederschlägt; diese werden alsdann vom gefällten Eisenoxyd abfiltrirt und aus der Flüssigkeit geschieden. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, dafs der Niederschlag des Eisenoxyds sehr bald filtrirt und ausgesüfst, und während des Filtrirens so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden mufs, weil er sonst leicht kohlensaure Kalkerde oder Strontianerde enthalten kann.

Trennung des Eisenoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt.

Trennung des Eisenoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, die durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trocknen Masse erhalten werden.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von mehreren der Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon geredet worden ist, zu trennen ist, so kann der Gang der Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt worden ist,

abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu trennen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt man folgendermaafsen: Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, was jedoch nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sauer ist, und übersättigt sie dann mit reinem Ammoniak; der entstehende Niederschlag mufs sehr schnell filtrirt und dabei so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch das Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, so wie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man einen Ueberschufs derselben vermeiden mufs, und mit Kaliauflösung gekocht. Es löst sich dadurch die Thonerde auf, die aus der filtrirten alkalischen Auflösung auf die Weise niedergeschlagen wird, wie es oben, pag. 68., angeführt ist. Das Kali hat das Eisenoxyd und die kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul unaufgelöst zurückgelassen. Man löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie mit Ammoniak und fällt durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit der vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man schlägt daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Manganoxydul als Schwefelmangan nieder, macht die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, erwärmt die Flüssigkeit, filtrirt sie, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; man behandelt sie hierauf mit Schwefelsäure und dampft sie zur Trocknifs ab. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse wird mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, um das zweifach schwefelsaure Alkali in neutrales

zu verwandeln, und dann gewogen. Man bestimmt nun das Gewicht der schwefelsauren Talkerde und des schwefelsauren Alkali's, und trennt dann beide auf die Weise, wie es oben, pag. 30., angegeben worden ist. — Der Gang dieser Analyse erleidet eine Veränderung, wenn die Menge des Manganoxyduls sehr bedeutend ist. Dann wird die gröfste Menge desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen, ehe man die Kalkerde durch Oxalsäure fällt, wie dies pag. 56. erörtert worden ist.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Diese Bestimmung ist mit sehr vielen Schwierigkeiten verbunden. Die Schwierigkeiten vermehren sich bedeutend, wenn viele andere Bestandtheile zugleich mit ihnen vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säuren nicht aufgelöst wird, oft gar nicht überwunden werden. — Hat man Verbindungen zu untersuchen, die blofs aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisen-Hammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf; zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällt aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit das in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Da aber, wenn Eisenoxydul sich in Eisenoxyd verwandelt, sich die Sauerstoffmenge des ersteren um die Hälfte vermehrt, so ist klar, dafs die Sauerstoffmenge des in der

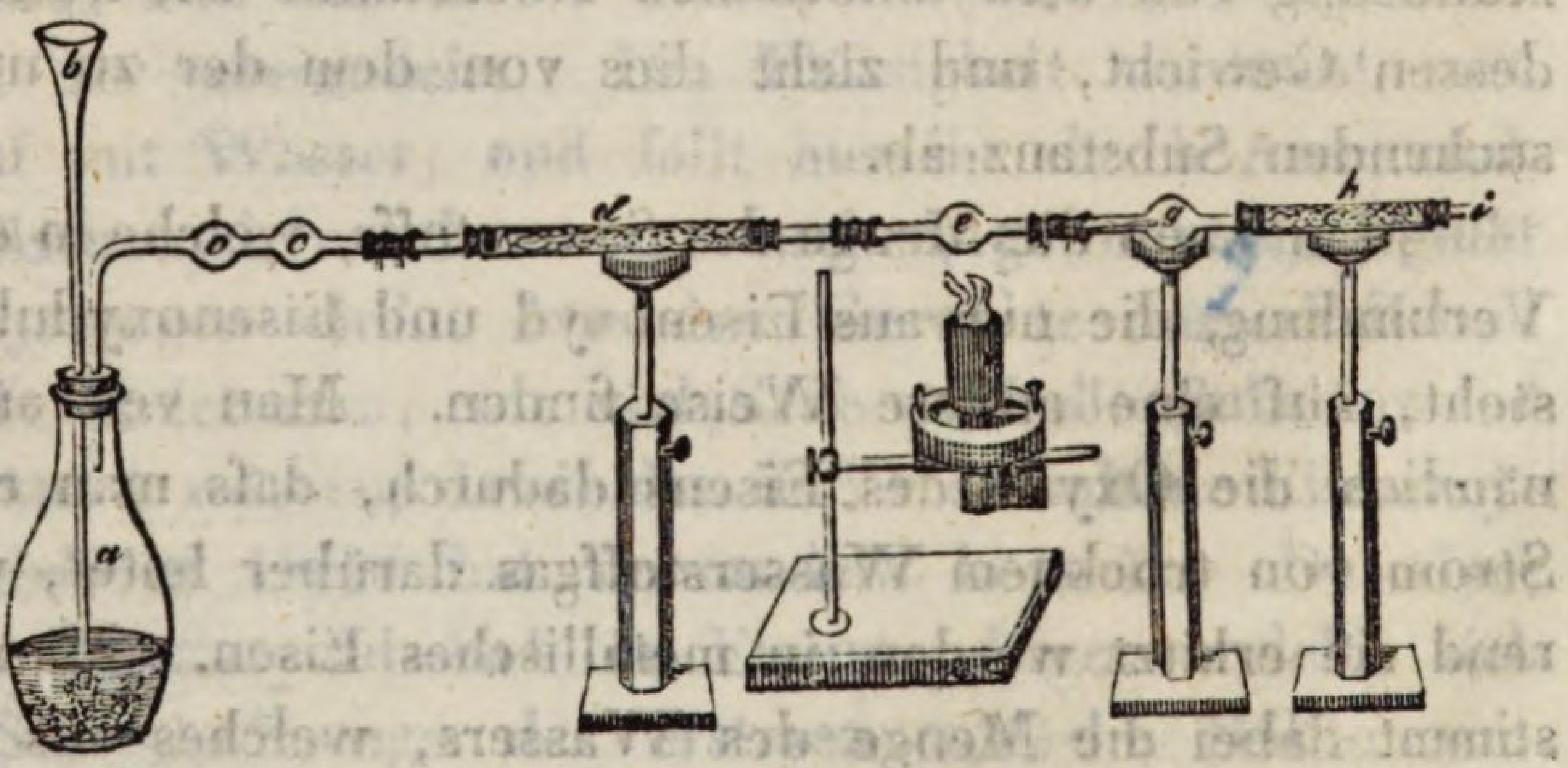
Substanz befindlichen Eisenoxyduls doppelt so viel betragen mufs, als der Ueberschufs an Gewicht ausmacht, den die Substanz erhalten hat, als sie vollständig in Eisenoxyd verwandelt wurde. Aus der Sauerstoffmenge des in der Substanz befindlichen Eisenoxyduls berechnet man leicht die Menge des Eisenoxyduls. Hat man diese gefunden, so ergiebt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und der des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

Man wird leicht sehen, dafs bei dieser Analyse die gröfste Genauigkeit beobachtet werden mufs. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschufs des Gewichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein sehr kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr grofs.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Mengen von Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wie dies fast immer, sowohl bei den Magneteisensteinen, als auch bei den verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlags, der Fall ist, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, bestimmt dessen Gewicht, und zieht dies von dem der zu untersuchenden Substanz ab.

Man kann die Menge des Sauerstoffs, welche in einer Verbindung, die nur aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, auf eine andere Weise finden. Man verwandelt nämlich die Oxyde des Eisens dadurch, dafs man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas darüber leitet, während sie erhitzt werden, in metallisches Eisen. Man bestimmt dabei die Menge des Wassers, welches aus dem Sauerstoff der Oxyde des Eisens und dem Wasserstoff-

gase gebildet wird. Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: Man entwickelt das Wasserstoffgas in einer Flasche *a*, welche durch einen Kork geschlossen wird, in welchen zwei Löcher gebohrt sind. Durch das eine Loch geht ein Trichter *b* mit einem langen Halse; durch das andere Loch geht ein rechtwinklicht gebogenes Gasentbindungsrohr, worin zwei Kugeln *c c* geblasen sind. In die Flasche *a* legt man zerschlagene Stücke von Zink, und füllt sie darauf mit Wasser bis zu dem dritten Theile ihres Inhalts, so daſs die Glasröhre des Trichters *b* unter der Oberfläche des Wassers steht. Durch diesen gieſst man nach und nach Schwefelsäure in die Flasche, und entwickelt so einen langsamen Strom von Wasserstoffgas, der durch die Gasentbindungsröhre fortgeht. Ein groſser Theil des Wasserdampfes, der mit dem Wasserstoffgase gemengt ist, verdichtet sich in den Kugeln *c c*; der Wasserdampf indessen, der sich in diesen Kugeln nicht verdichtet, wird dem Wasserstoffgase dadurch vollständig entzogen, daſs man dieses durch eine Glasröhre *d* streichen läſst, die mit Chlorcalcium angefüllt und mit der Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chlorcalcium, ebenfalls durch eine Cautschuckröhre, mit einer Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* sich befindet. Es ist nöthig, daſs die Kugel *e* von ziemlich



starkem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung der Hitze leide und zu schmelzen anfange. Auch ist es daher besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Glase zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als eine Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen. Die kleine Glasröhre an der Kugel, die von der Glasröhre *d* mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Spitze ausgezogen. Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den beiden kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt man in die Kugel so viel von der zu untersuchenden Substanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf, dafs Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten befindlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der Substanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel wieder, und findet nun durch den Gewichtsüberschufs die Menge der zu untersuchenden Substanz. Es ist in den meisten Fällen gut, sie im gepulverten Zustande anzuwenden, theils um sie dann leichter durch das Wasserstoffgas zersetzen zu können, vorzüglich aber, um einen Verlust zu vermeiden, wenn die Substanz bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitirt, was sehr häufig bei den in der Natur vorkommenden Mineralien der Fall ist. Mit der Kugel *e* wird durch ein Cautschuckrohr eine ähnliche zweite Kugel *g* so verbunden, dafs die in eine Spitze ausgezogene kleine Glasröhre bis in die Kugel *g* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcalcium *h* auf die Weise angebracht ist, dafs eine der kleinen Glasröhren der Kugel *g* durch den Kork der Glasröhre *h* luftdicht geht. Ehe man die Kugel *g* anbringt, wird sie mit dem Rohre *h* und der Cautschuckröhre, die sie mit der Kugel *e* verbindet, gewogen. — Wenn der Apparat zusammengestellt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel *e* sehr allmälig, und verstärkt langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Erhitzen geschieht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge.

Die Oxyde des Eisens werden dadurch vollständig zu metallischem Eisen reducirt. Das sich bildende Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *g*, in welcher sich der gröfste Theil desselben verdichtet; ein anderer kleiner Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *h* verdichtet, so dafs durch die Spitze *i* nur das überflüssige trockne Wasserstoffgas fortgeht. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, was man sehr leicht daran sehen kann, dafs sich keine neue Tropfen bei der Spitze in *g* mehr bilden, so vermindert man die Hitze allmälig und läfst das Ganze erkalten. Während des Erkaltens mufs noch immer langsam das Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Nach dem vollständigen Erkalten bestimmt man durch das Gewicht die Menge des in *e* gebildeten Eisens, und die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die gröfste Menge sich in *g* befindet und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthal-

tene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen mufs, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche blofs die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen, und in der That würde der ganze Apparat einfacher sein, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte; da aber das Resultat dieses Versuches sehr genau sein mufs, wenn man Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine sehr gute Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden, und beinahe bis zur Spitze *i* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man mufs wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier unverändert läfst; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, dafs das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist. — Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich

pyrophorisch zu entzünden, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kömmt. Man mufs ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, dafs die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, dafs man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne dafs diese Röhre die zu untersuchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, dafs das

schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, gieſst schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschlieſst sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase. Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs muſs kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschlieſst unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten. — Hat sich Schwefel ausgeschieden, so gieſst man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüſst. Während des Filtrirens muſs der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoffe kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet, und darauf gewogen. Man muſs ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so findet man diese nach der Verbrennung des Schwefels; man bestimmt dann ihr Ge-

wicht, und zieht es von dem des Schwefels ab. Durch das Gewicht des Schwefels findet man leicht die Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser verbunden hat. Dieser Sauerstoff war mit dem Eisen zu Eisenoxyd verbunden, das jetzt in Eisenoxydul verwandelt worden ist. Die Menge des in der Verbindung enthaltenen Eisenoxydes verhält sich daher zur Menge des gefundenen Schwefels, wie das Atomgewicht des Eisenoxydes zu dem des Schwefels. — Hierbei ist es nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche mufs die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben worden (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. pag. 541.). Man löst die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas aus derselben getrieben hat. Die Auflösung kann durch gelinde Wärme unterstützt werden; wenn etwas ungelöst bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Ungelöste schnell mit kochendheifsem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche eine gewogene Menge von metallischem Silberpulver und gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man auch den noch übrigen leeren Raum der Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche sogleich verschlossen. Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser giefst, das schwach sauer gemacht worden ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Silber reducirt ist. Nach Hinwegnahme des Zinks spült man den Silberkuchen mit Chlorwasserstoffsäure ab,

zer-

zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus, und trocknet es darauf, ohne es aber stark zu erhitzen. Mit diesem Silberpulver digerirt man die Flüssigkeit bei einer Temperatur von nahe + 100° C. unter öfterem Umschütteln. Es reducirt dann das Silber alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür, und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich, giefst man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf das Filtrum, wäscht es aus und trocknet es; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. So viel als das Silber jetzt mehr wiegt, hat es von dem Eisenchlorid an Chlor aufgenommen. Die Menge des Chlors, welche sich mit dem Silber zu Chlorsilber verbunden hat, verhält sich zu der Menge des in der Verbindung enthaltenen Eisenoxyds, wie das Gewicht eines Doppelatoms Chlor zu dem eines Atoms Eisenoxyd. Was die Verbindung mehr an oxydirtem Eisen enthielt, bestand nur aus Oxydul.

Die Methode, um die Menge des Eisenoxyduls in der Substanz zu bestimmen, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie bei der so eben beschriebenen Methode, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so grofs zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds bestimmen will. Ist die Auflösung erfolgt, so giefst man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natrium- oder Kaliumgoldchlorid, und verschliefst sie. Durch das in der Auflösung befindliche Eisenoxydul wird Gold reducirt, indem sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Reducirt sich kein Gold, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. Man überzeugt sich noch leichter davon, wenn man zu einer andern Auflösung der Substanz eine Auflösung von Kaliumeisencyanid setzt, durch welche man die kleinsten

Spuren von Eisenoxydul in einer Flüssigkeit, welche eine grofse Menge von Eisenoxyd enthält, durch Bildung eines blauen Niederschlages entdeckt. — Hat sich nun Gold metallisch ausgeschieden, so wird es nach einiger Zeit filtrirt, man süfst es gut aus, glüht es schwach, und bestimmt das Gewicht desselben. Die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls verhält sich zur Menge des erhaltenen Goldes, wie das Atomgewicht des Eisenoxyduls zu dem des Goldes. — Es ist hierbei nöthig, bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden, weil durch sie vor dem Zusatz der Goldauflösung Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden könnte. — Statt einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid kann man nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Goldchlorid anwenden. Selbst wenn diese mit grofser Sorgfalt bereitet ist, so reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von krystallisirtem Kalium- oder Natriumgoldchlorid; man erhält deshalb unzuverlässigere Resultate, wenn man statt ihrer Goldchloridauflösung anwendet. — Enthält die Substanz geringe fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirte Gold in Königswasser auf, wobei diese zurückbleiben. Man filtrirt sie dann, süfst sie aus, glüht sie und bestimmt ihr Gewicht; dies zieht man von dem des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läfst sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methode, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden kann; denn es versteht sich, dafs letztere nicht anwendbar ist, wenn in der zu untersuchenden Substanz Bestandtheile enthalten sind, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können.

Es ist schon angeführt worden, dafs diese Metho-

den keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewifsheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, dafs das Eisen, wenn kein Ueberschufs bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dafs ein Ueberschufs auf Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist; ist dies aber nicht der Fall, so mufs man die Hoffnung aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können. — Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliefsen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man gewöhnlich an, dafs eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe, eine rothe, gelbe oder weifse Farbe hingegen auf Eisenoxyd schliefsen lasse. Eine schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetnadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, es kann aber zugleich dann noch eine grofse Menge von Eisenoxyd zugegen sein.

XVI. Zink.

Bestimmung des Zinks und des Zinkoxyds. — Wenn Zinkoxyd allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher es quantitativ geschieden werden soll, so kann es nicht so gut wie die Talkerde als schwefelsaures Salz bestimmt werden. Das schwefelsaure Zinkoxyd verliert beim Glühen einen Theil seiner Säure, weshalb eine kleine Menge des Salzes nachher durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinkoxyds ist die Auflösung des kohlensauren Kali's. Sind in der Auflösung des Zinkoxyds keine ammoniakalische Salze enthalten, so setzt man zu derselben einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali, und bringt sie zum Kochen; das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgesüfst. Sind hingegen in der Auflösung ammoniakalische Salze, so müssen diese erst durch das kohlensaure Kali beim Erwärmen zerstört werden. Man thut dann am besten, die Auflösung, wenn man eine solche Menge von kohlensaurem Kali hinzugefügt hat, dafs dadurch die ammoniakalischen Salze zersetzt werden können, bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockne Masse übergiefst man mit heifsem Wasser, bringt dasselbe zum Kochen und filtrirt alsdann das kohlensaure Zinkoxyd. Man mufs hierbei sich nicht in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's täuschen, und dieselben Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Kali aus einer Auflösung, die ammoniakalische Salze enthält, beobachtet werden müssen, und die pag. 25. angegeben worden sind. Würde man eine zinkoxydhaltige Flüssigkeit, zu der man einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali gesetzt hat, sehr langsam bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampfen, die trockne Masse mit kaltem Wasser übergiefsen, und dann das koh-

lensaure Zinkoxyd abfiltriren, so würde die abfiltrirte Flüssigkeit noch viel Zinkoxyd aufgelöst enthalten, was aber nicht der Fall ist, wenn man bei starker Hitze die Flüssigkeit abdampft und die trockne Masse ferner so behandelt, wie es vorher angegeben ist.

Bei der Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Kali mufs man nie versäumen, die vom gefällten kohlensauren Zinkoxyde abfiltrirte Flüssigkeit zu untersuchen, ob sie noch Zinkoxyd enthalte. Dies geschieht am besten auf die Art, dafs man zu derselben einige Tropfen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt. Entsteht dadurch ein weifser voluminöser Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart von aufgelöstem Zinkoxyd. Diese kleine Menge von gebildetem Schwefelzink wird dann auf die Weise behandelt, wie es gleich wird gezeigt werden. — Hat man das kohlensaure Zinkoxyd mit den angegebenen Vorsichtsmaafsregeln gefällt, so kann man nur unwägbare Mengen von Schwefelzink erhalten.

Das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd wird getrocknet und darauf im Platintiegel stark durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert, und dann gewogen.

Oft wird das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink niedergeschlagen. Ist die Auflösung des Zinkoxydsalzes neutral, so setzt man unmittelbar Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu; ist sie sauer, so übersättigt man sie zuvor mit Ammoniak, von welchem, wenn die gehörige Menge hinzugesetzt ist, das Zinkoxyd aufgelöst wird, und fällt darauf Schwefelzink, das in jedem Ueberschufs von Alkali unauflöslich ist. Das Schwefelzink fällt als ein weifser voluminöser Niederschlag, den man nicht eher filtriren mufs, bevor er sich vollständig abgesetzt hat; man filtrirt alsdann erst die klare Flüssigkeit, und bringt darauf das Schwefelzink auf's Filtrum. Versäumt man diese Vorsicht, so verstopft gleich im Anfange das Schwefelzink die Poren des Pa-

piers, und die Flüssigkeit läuft sehr langsam durch's Filtrum. Das Schwefelzink wird mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt worden ist, ausgesüfst; darauf nimmt man es feucht vom Trichter und digerirt es mit dem Filtrum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wodurch es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Wenn man so lange digerirt hat, dafs der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verschwunden ist, so filtrirt man die Auflösung, und fällt aus derselben das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali.

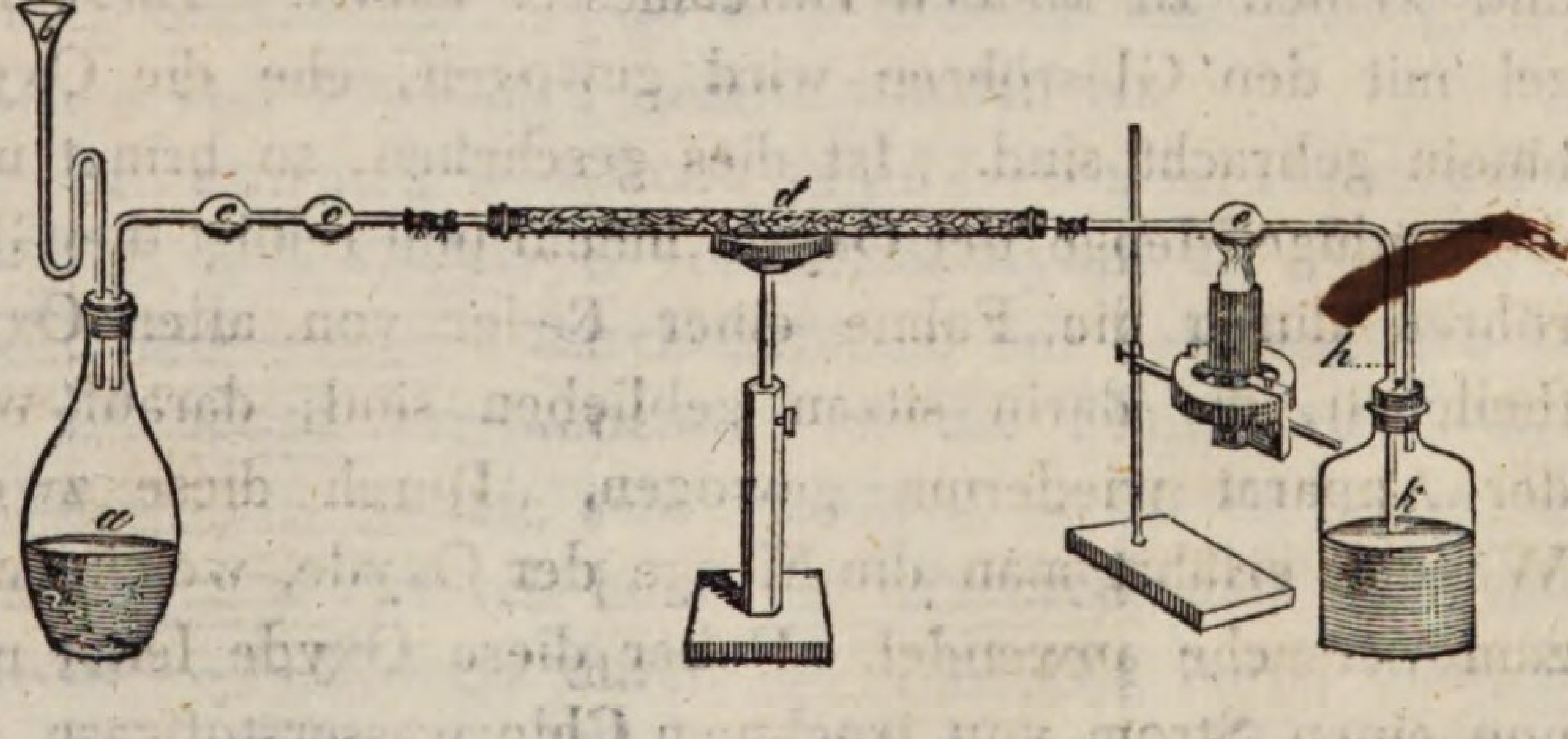
Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd. — Von dem Eisenoxyde trennt man das Zinkoxyd, wenn die Menge desselben gegen die des Eisenoxyds nur sehr gering ist, durch reines Ammoniak, das im Uebermaafs zu der Auflösung beider hinzugesetzt wird. Das Zinkoxyd bleibt aufgelöst, während das Eisenoxyd gefällt wird. Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man sie mit kohlensaurem Kali versetzt, und bis zur Trocknifs abdampft. Ist indessen die Menge des Zinkoxyds gegen die des Eisenoxyds überwiegend, so hält es schwer, das ausgeschiedene Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In diesem Falle mufs man beide Oxyde durch bernsteinsaures Ammoniak oder durch bernsteinsaures Natron trennen, nachdem man vor dem Zusatze derselben die Auflösung durch Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig übersättigt hat, so dafs dadurch eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd gefällt worden ist.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Zinkoxyd vom Eisenoxydul zu trennen, so mufs man letzteres durch Erhitzen mit Salpetersäure erst in Eisenoxyd verwandeln. Ist die Flüssigkeit, welche beide Oxyde enthält, sehr verdünnt, so ist es besser, das Eisenoxydul dadurch höher zu oxydiren, dafs man einen Strom von Chlorgas durch die Auflösung leitet, oder, bei weniger starker Verdünnung, Chlorwasser oder Bromwas-

ser hinzufügt. Die Verwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd geschieht dadurch sehr leicht, besonders wenn die Flüssigkeit vorher an einem mäfsig erwärmten Ort gestanden hat.

Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul. — Vom Manganoxydul kann man das Zinkoxyd nicht durch reines Kali trennen. Selbst wenn man auch zu der Auflösung beider Oxyde ein grofses Uebermaafs von Kaliauflösung setzt und das Ganze anhaltend kocht, darauf das Manganoxydul, das beim Zutritt der Luft zum Theil in Manganoxyd übergeht, abfiltrirt und sehr gut aussüfst, so bleibt doch noch eine kleine Menge Zinkoxyd mit dem Mangan verbunden, die durch Kali demselben nicht entzogen werden kann. Diese beiden Oxyde müssen daher auf eine ganz andere Weise von einander getrennt werden. Man fällt sie beide gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali als kohlensaure Oxyde, und verwandelt diese in Chlormetalle. Das Chlorzink ist flüchtig und kann von dem Chlormangan abdestillirt werden. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Die kohlensauren Oxyde werden stark geglüht und gewogen. Durch's Glühen verlieren beide die Kohlensäure; als Rückstand bleibt Zinkoxyd und Manganoxyd-Oxydul. Man bringt diese in eine kleine Kugel von Glas, woran zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Die eine dieser Glasröhren mufs mehr als noch einmal so lang als die andere sein, und keinen zu kleinen Durchmesser haben. Diese Kugel mit den Glasröhren wird gewogen, ehe die Oxyde hinein gebracht sind. Ist dies geschehen, so bringt man die nöthige Menge der Oxyde hinein und reinigt die Glasröhren durch die Fahne einer Feder von allen Oxydtheilchen, die darin sitzen geblieben sind; darauf wird der Apparat wiederum gewogen. Durch diese zweite Wägung erfährt man die Menge der Oxyde, welche man zum Versuche anwendet. Ueber diese Oxyde leitet man nun einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgase, das

in einer Flasche *a* entwickelt wird, in welche man, ehe der Apparat zusammengestellt wurde, Kochsalz gebracht hat. Die Oeffnung der Flasche *a* wird mit einem Korke verschlossen; durch diesen Kork geht der Hals eines Sicherheitstrichters *b*, der nur einige Zoll tief in die Flasche hineinsteht, und am besten unten in eine Spitze endigt. Man giefst nun nach und nach concentrirte Schwefelsäure durch diesen Trichter in die Flasche. Der dadurch entwickelte Gasstrom entweicht durch die rechtwinklicht gebogene Gasableitungsröhre, in der zwei Kugeln *cc* angebracht sind, damit in ihnen sich der gröfste Theil der Feuchtigkeit ansammeln kann; um das Gas vollständig zu trocknen, leitet man es noch durch die Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt und mit der Gasableitungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist diese Röhre mit Chlorcalcium durch ein Cautschuckrohr mit der Kugel *e* verbunden, in welcher die Oxyde liegen. Die eine und zwar die längere von den beiden Glasröhren, welche zu beiden Seiten der Kugel angelöthet sind, ist über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge rechtwinklicht gebogen worden. Dies ist jedoch nach der zweiten Wägung der Glaskugel geschehen; denn hätte man es vorher gethan, so würde es schwierig gewesen sein, sie mit den Oxyden zu wägen. Die rechtwinklicht gebogene Röhre geht durch das Loch eines Korkes, welcher die Mündung der Fla-



sche *k* verschliefst. Diese ist bis zur Hälfte ihres Inhalts mit Wasser angefüllt, zu welchem etwas Ammoniak gesetzt worden ist. Die Glasröhre endet einige Linien unter der Oberfläche der Flüssigkeit. In dem Korke der Flasche *k* ist noch ein zweites Loch, durch welches eine Gasableitungsröhre geht. Wenn nun durch das Chlorwasserstoffgas die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben worden ist, so erwärmt man die Kugel *e* allmälig durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge; die Oxyde verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, was jedoch ziemlich langsam geschieht. Das Chlorzink verflüchtigt sich, und zwar vollständig erst bei der stärksten Hitze, die man durch die Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bewirken kann. Ist die Menge des gebildeten Chlorzinks bedeutend, so dauert es mehrere Stunden, ehe dasselbe abdestillirt worden ist. Es ist nöthig, dafs die rechtwinklicht gebogene Röhre einen etwas gröfseren Durchmesser, ungefähr von 4 Linien, habe, damit das Chlorzink nicht die Röhre verstopfe. Durch eine kleinere Spirituslampe treibt man von der Glaskugel *e* das Chlorzink ab, damit es in die Flasche *k* fliefse. Sollte es sich im Knie der Röhre ansammeln, so kann es hier am besten durch eine Spiritusflamme, welche man durch ein Löthrohr anbläst, in die Flüssigkeit der Flasche *k* getrieben werden, worin es sich auflöst. Wenn von der Kugel *e* aus sich kein neues Chlorzink mehr bildet, so ist der Versuch beendet. Man läfst dann das Feuer der Lampe allmälig erkalten, während noch beständig ein Strom von Chlorwasserstoffgas durch den Apparat streichet. Vor dem Erkalten mufs indessen die Mündung der Röhre bei *k* über die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht worden sein. Nach dem vollständigen Erkalten schneidet man durch Hülfe einer scharfen Feile und einer Sprengkohle vorsichtig den Theil der Röhre bei *h* ab, wenn man das Chlorzink bis so weit getrieben hat; oder hat dies nicht füglich geschehen können, so

schneidet man die Röhre in einer kleinen Entfernung von der Kugel *e* ab, und spült das in der Röhre befindliche Chlorzink sorgfältig in die Flasche *k*. In der Flüssigkeit der Flasche *k* ist alles Zink enthalten, das als Oxyd in der Kugel *e* war. Man setzt zu dieser Flüssigkeit eine hinreichende Menge kohlensauren Kali's, und fällt das Zinkoxyd auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist. Hierauf reinigt und trocknet man den Theil der Glasröhre, in welchem Chlorzink enthalten war; alsdann wägt man die Kugel *e*, und löst darauf das in ihr enthaltene Chlormangan auf. Die Kugel wird getrocknet und wieder gewogen, um durch den Gewichtsverlust die Menge des Chlormangans zu erfahren. Da aber bei dieser Operation oft das Glas der Kugel etwas angegriffen wird, und daher auch das Chlormangan nicht ganz vollständig gelöst werden kann, so erhält man auf diese Weise kein sehr genaues Resultat. Man mufs daher die Kugel *e*, wenn das Chlormangan darin in Wasser aufgelöst worden ist, mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und nachher noch mit Wasser ausspülen, und beides dem aufgelösten Chlormangan zusetzen, wodurch eine helle Auflösung entsteht. Scheiden sich sehr geringe Spuren von Kieselsäure, die vom Glase herrühren, ab, so filtrirt man sie. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch kohlensaures Kali das Manganoxydul auf die Weise, wie es oben, pag. 48., angegeben worden ist. Das kohlensaure Manganoxydul verwandelt man durch Glühen in Manganoxyd-Oxydul. Das gemeinschaftliche Gewicht des Manganoxyd-Oxyduls und des erhaltenen Zinkoxyds mufs mit dem Gewichte der Oxyde übereinstimmen, die zum Versuche angewandt worden sind. Nach dem gefundenen Verhältnifs beider Oxyde in dieser untersuchten Menge, berechnet man die Quantität derselben in der ganzen Menge, welche man früher erhielt und nicht ganz zum Versuche anwenden konnte, weil beim Hineinbringen in die Kugel *e*, und beim Reinigen der mit ihr

verbundenen Glasröhren nothwendig etwas verloren gehen mufste. — Diese Methode, um das Zinkoxyd vom Manganoxydul zu trennen, ist umständlich, auch ist das Resultat, welches man dadurch erhält, nicht ganz genau; es ist indessen keine bessere Methode, beide Oxyde von einander zu trennen, bekannt.

Es wäre besser, wenn man die erhaltenen kohlensauren Oxyde gleich durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und durch vorsichtiges Abdampfen bis zur Trocknifs in Chlormetalle verwandeln, und diese in dem Apparate erhitzen würde, während man Chlorwasserstoffgas darüber leitete. Man würde dadurch viel Zeit ersparen, weil die Oxyde sich nur langsam in Chlormetalle verwandeln, wenn über sie Chlorwasserstoffgas geleitet wird. Dieses Verfahren ist aber deshalb nicht zweckmäfsig, weil Chlorzink und Chlormangan nicht mit solcher Genauigkeit abgewogen und in die Kugel *e* gebracht werden können, wie die Oxyde des Zinks und des Mangans.

Trennung des Zinkoxyds von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde, der Thorerde und der Beryllerde. — Die Trennung des Zinkoxyds von diesen Substanzen könnte durch Ammoniak geschehen, das man im Uebermaafs hinzusetzt; es werden dadurch diese Substanzen alle niedergeschlagen, nur das Zinkoxyd bleibt aufgelöst. Man weifs indessen nicht, ob diese Methode sichere Resultate giebt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Auch von der Thonerde trennt man das Zinkoxyd durch Ammoniak, wenn beide Oxyde in einer Flüssigkeit aufgelöst sind. Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese widersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit reinem Kali in Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Sub-

stanz mit Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so dafs durch hinzugefügtes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Man fällt darauf aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt sie und scheidet, wenn sie filtrirt worden ist, die Talkerde aus derselben.

Trennung des Zinkoxyds von der Kalkerde. — Die Scheidung des Zinkoxyds von der Kalkerde kann auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die Scheidung der Kalkerde von der Talkerde. Man macht die Auflösung ammoniakalisch und schlägt daraus die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nieder. Das oxalsaure Zinkoxyd wird nicht niedergeschlagen, weil es durch das Ammoniak aufgelöst bleibt. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Kali, und dampft sie, bei starker Hitze, bis zur Trocknifs ab, wodurch man das Zinkoxyd als kohlensaures Salz erhält. — Man könnte auch die Kalkerde vom Zinkoxyd auf die Weise trennen, dafs man zu der Auflösung beider Ammoniak setzt, und aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Dieses mufs aber schnell filtrirt, und während des Filtrirens so gut wie möglich

gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Da man auf diese Weise das gefällte Schwefelzink sich nicht absetzen lassen kann, so ist es gut, die Fällung desselben in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken läfst, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden kann. In dieser läfst man das Schwefelzink sich erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht und erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde.

Trennung des Zinkoxyds von der Strontianerde. — Die Strontianerde kann vom Zinkoxyde am besten auf die so eben beschriebene Weise getrennt werden.

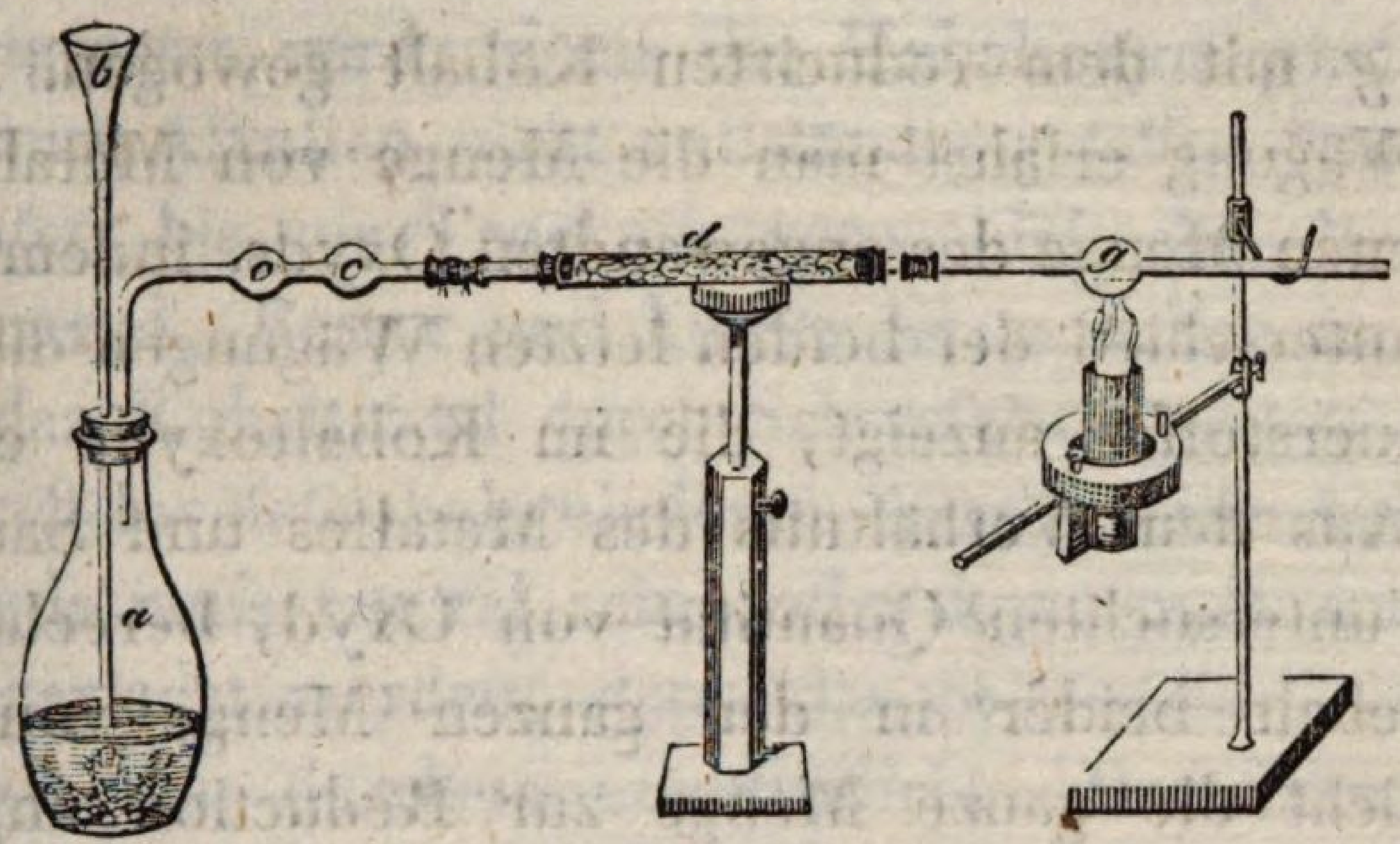
Trennung des Zinkoxyds von der Baryterde. — Die Baryterde trennt man vom Zinkoxyde auf die Art, dafs man erstere in der Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschlägt.

Trennung des Zinkoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man die Auflösung ammoniakalisch macht, und das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filtrirt; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure verbunden zurückbleiben, mit welcher sie vor der Trennung vereinigt waren, wenn sie ein durch die Hitze nicht zerstörbares Salz damit bilden.

XVII. Kobalt.

Bestimmung des Kobalts und des Kobaltoxyds. — Das Kobaltoxyd wird aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung nie-

dergeschlagen. Der Niederschlag ist voluminös und hat eine blaue Farbe, die nach einiger Zeit in's Grüne übergeht. Es ist gut, das Oxyd heifs zu fällen, oder nach der Fällung etwas zu erwärmen; die Farbe des Niederschlags verändert sich dann, und wird bei längerem Kochen schmutzig rosenroth, was jedoch nicht immer der Fall ist, selbst wenn Kobaltoxydauflösungen vorher mit gleichen Mengen Wassers verdünnt worden sind. Das gefällte Oxyd ist schwer auszusüfsen. Das Aussüfsen geschieht daher am besten mit heifsem Wasser. Nach dem Aussüfsen wird es getrocknet und geglüht, wodurch es schwarz wird, und darauf gewogen. Auf diese Weise kann man indessen durchaus nicht genau, ja selbst nicht einmal annäherungsweise, die richtige Menge des Kobaltoxyds bestimmen. Man erhält nach wiederholtem Glühen des Oxydes beständig verschiedene Gewichte; stets bekömmt man auf diese Weise eine gröfsere Menge Oxyd, als man eigentlich erhalten sollte. Der Grund davon ist, dafs das Oxyd sich beim Glühen höher oxydirt, was durchaus nicht vermieden werden kann, selbst dann nicht, wenn man das geglühte Oxyd schnell im bedeckten Tiegel erkalten läfst. Um nun genau die Quantität von Kobalt zu bestimmen, die das geglühte Oxyd enthält, ist es am besten, eine gewogene Quantität desselben durch Wasserstoffgas in regulinisches Kobalt zu verwandeln, und aus dem Gewichte desselben die ganze Menge des Oxyds zu berechnen. Die Reduction geschieht folgendermafsen: Man giefst in die Flasche *a*, welche Zink und Wasser enthält, Schwefelsäure durch den Trichter *b* hinein, und entwickelt so auf die bekannte Weise einen langsamen Strom von Wasserstoffgas. Dieses entweicht durch eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, die zwei Kugeln *cc* enthält, worin sich die Feuchtigkeit des Gases gröfstentheils verdichtet; um es vollkommen zu trocknen, leitet man es noch durch eine Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium gefüllt ist, und läfst es



dann durch die Glaskugel *g* über das geglühte Kobaltoxyd strömen. An die Glaskugel *g*, die von starkem, schwer schmelzbarem Glase sein mufs, sind zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet. Sie ist leer gewogen worden; nachdem das Oxyd hineingebracht ist, und die angelötheten Glasröhren mit der Fahne einer Feder von den zurückgebliebenen Oxydtheilchen gereinigt worden sind, hat man sie wieder gewogen, um dadurch die Menge des Oxyds zu erfahren, die zum Versuche angewandt wird. Die verschiedenen Theile des Apparats sind durch Cautschuckröhren verbunden. Wenn der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, fängt man an, die Kugel *g* mit dem Kobaltoxyde langsam zu erhitzen; allmälig verstärkt man die Hitze aber so, dafs die Kugel stark glüht. Diese starke Glühhitze ist durchaus nothwendig, weil sonst das reducirte Kobalt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch entzünden könnte. Es erzeugt sich Wasser, das zum Theil mit dem überflüssigen Wasserstoffgase entweicht, zum Theil aber als Tropfen in der hintern Glasröhre der Kugel *g* sich absetzt, von wo man es durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe vertreibt. Wenn sich kein Wasser mehr erzeugt, so ist alles Kobaltoxyd in Metall verwandelt worden; man hört dann auf, die Kugel zu erhitzen, doch wird während des Erkaltens über das regulinische Kobalt noch Wasserstoffgas geleitet. Nach dem gänzlichen Erkalten wird die

Kugel *g* mit dem reducirten Kobalt gewogen. Durch diese Wägung erfährt man die Menge von Metall in der gewogenen Menge des angewandten Oxyds, indem der Gewichtsunterschied der beiden letzten Wägungen die Menge des Sauerstoffes anzeigt, die im Kobaltoxyde enthalten war. Aus dem Verhältniſs des Metalles und Sauerstoffs in der untersuchten Quantität von Oxyd, berechnet man den Gehalt beider in der ganzen Menge von Oxyd, weil nicht die ganze Menge zur Reduction angewandt werden konnte. War in der untersuchten Substanz das Kobalt als Oxyd enthalten, so berechnet man die Menge desselben aus der Menge des erhaltenen Metalles. — Wenn das zur Reduction angewandte Kobaltoxyd nicht vollkommen gut ausgesüſst worden ist und fremdartige Beimengungen, vorzüglich Thonerde, enthält, so entzündet sich das reducirte Metall beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch, wenn es auch vorher sehr stark geglüht worden ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali fällt das Kobaltoxyd aus seinen Auflösungen, selbst auch, wenn man es damit kocht, und sie auch keine ammoniakalische Salze enthalten, nicht so vollständig, wie reines Kali; durch dieses Fällungsmittel kann es aber bei gehöriger Vorsicht so vollkommen niedergeschlagen werden, daſs in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine Spur von Kobaltoxyd mehr zu entdecken ist.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Kobaltoxyd gefällt werden soll, freies Ammoniak und ammoniakalische Salze enthalten, so kann es nicht durch Kali niedergeschlagen werden. Man kann zwar die Auflösung mit einer gehörigen Menge von kohlensaurem Kali versetzen, und dann durch Abdampfen die ammoniakalischen Salze nach und nach zerstören; doch diese Methode ist, besonders wenn die Menge der ammoniakalischen Salze bedeutend ist, ziemlich umständlich, und giebt doch kein genaues Resultat, selbst wenn das Abdampfen bis zur Trocknifs

nifs fortgesetzt wird; denn das Kobaltoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht vollständig gefällt. Durch das Abdampfen bis zur Trocknifs verwandelt sich das Oxyd in Superoxyd. Besser und kürzer ist es daher, in diesen Fällen das Kobaltoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelkobalt niederzuschlagen. Die Auflösung des Oxyds mufs neutral sein, oder kann auch ammoniakalisch gemacht werden, denn das Schwefelkobalt ist in freien Alkalien durchaus unauflöslich. Das Schwefelkobalt fällt als ein schwarzer Niederschlag, der minder voluminös als der des Schwefeleisens ist, und sich nicht so leicht wie dieser an der Luft oxydirt. Zum Aussüfsen des Schwefelkobalts bedient man sich eines Wassers, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt ist, was besser ist, als reines Wasser dazu anzuwenden. Um die Menge des Kobalts im Schwefelkobalt zu erfahren, nimmt man es noch feucht vom Trichter, und legt es mit dem Filtrum in ein Becherglas; darauf digerirt man es warm mit Salpetersäure oder Königswasser so lange, bis alles Kobalt sich aufgelöst hat und nur noch gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist. Die Digestion mufs in möglichst kurzer Zeit vollendet sein, weil durch längere Einwirkung der Salpetersäure oder des Königswassers auf das Filtrum so viel organische Materie aufgelöst wird, dafs die nachherige Fällung des Kobaltoxyds durch Kali nicht ganz vollständig mehr geschehen kann. Chlorwasserstoffsäure allein vermag das Schwefelkobalt nicht zu zersetzen. Man verdünnt dann die Auflösung mit Wasser, filtrirt sie und süfst den Rückstand aus; darauf fällt man aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch Kaliauflösung. Das erhaltene Oxyd wird geglüht und gewogen; alsdann reducirt man einen Theil davon durch Wasserstoffgas, und berechnet aus der darin gefundenen Menge von Metall die Quantität desselben in der ganzen Menge des erhaltenen Oxyds.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds. — Das

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Superoxyd des Kobalts wird wie das Oxyd durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur zu Metall reducirt. Ist das Superoxyd mit andern Oxyden verbunden, von denen es nur in Auflösungen getrennt werden kann, so mufs die Substanz in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Wird sie damit erhitzt, so verwandelt sich das Kobaltsuperoxyd unter Chlorentwickelung in Chlorkobalt. Aus der Auflösung kann dann Kobaltoxyd durch Kali gefällt werden.

Die Trennung des Kobaltoxydes von andern Substanzen ist oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Von mehreren kann es nicht mit grofser Schärfe geschieden werden.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd. — Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch reine Kaliauflösung getrennt werden, auch dann nicht, wenn man die Auflösung beider mit einem grofsen Ueberschufs derselben kocht. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch aufgelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobaltoxyd enthält noch immer eine grofse Menge Zinkoxyd, welches durch kein Uebermaafs des Kali's davon geschieden werden kann. Die einzige Methode, beide Oxyde vollständig zu trennen, besteht darin, dafs man sie in Chlormetalle verwandelt und das flüchtige Chlorzink vom Chlorkobalt abdestillirt, während man Chlorwasserstoffgas darüber leitet. Man fällt sie beide zuerst durch kohlensaures Kali als kohlensaure Oxyde. Sind in der Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so mufs durch im Ueberschufs hinzugesetztes kohlensaures Kali die Fällung so geschehen, als wenn Zinkoxyd allein gefällt werden sollte (pag. 84.). In der abfiltrirten Flüssigkeit kann noch etwas Kobaltoxyd aufgelöst bleiben, das durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen und für sich bestimmt wird. — Die erhaltenen Oxyde werden geglüht, wodurch Kohlensäure ausgetrieben wird. Man wägt sie darauf, und behandelt sie in einem Apparate, wie er pag. 88. abge-

Bayerische Staatsbibliothek München

bildet worden ist, gerade so, wie man die Oxyde des Zinks und des Mangans behandelt, um beide von einander zu trennen.

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd. — Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eisenoxyd trennt. Man setzt zu der Auflösung beider, besonders wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak, das, in hinreichender Menge zu einer Auflösung von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben durch Ammoniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter denselben Vorsichtsmaafsregeln gesättigt, wie sie pag. 63. angegeben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch ein neutrales bernsteinsaures Alkali, und behandelt das bernsteinsaure Eisenoxyd auf die Weise, wie sie oben beschrieben ist. Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge des Kobaltoxyds; man fällt es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelkobalt, und behandelt dieses so, wie es oben angegeben worden ist. — Es werden oft beide Oxyde blofs durch Ammoniak getrennt; dann mufs man aber zu der Flüssigkeit sehr viel Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen. Ist die Auflösung sehr sauer, so hat man dies nicht nöthig. Diese Methode, das Eisenoxyd durch Ammoniak und nicht durch bernsteinsaures Ammoniak zu fällen, und es dadurch vom Kobaltoxyde zu trennen, ist besonders dann anzuwenden, wenn die Menge des Eisenoxyds gegen die des Kobaltoxyds sehr gering ist; doch ist diese Methode nicht so genau wie die erstere. Durch beide Methoden indessen erhält man das Eisenoxyd nicht durchaus frei von jeder Spur von Kobaltoxyd, welche im Eisenoxyd durch das Löthrohr zu entdecken ist.

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxy-

dul. — Hat man Eisenoxydul von Kobaltoxyd zu trennen, so mufs man das Eisenoxydul entweder durch Salpetersäure, oder bei verdünnten sauren Auflösungen durch einen Strom von Chlorgas, vor der Trennung in Oxyd verwandeln.

Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Sie gelingt nur auf die Weise, dafs man beide Oxyde in Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas behandelt, wodurch das Chlorkobalt zu metallischem Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt. Man schlägt zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich nieder; dies kann durch reine Kaliauflösung geschehen, wenn in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthalten sind. Ist dies der Fall, so mufs man sich des kohlensauren Kali's bedienen, und die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse desselben bis zur Trocknifs abdampfen. Man kann auch, was besser ist, beide Oxyde gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure zersetzen, und dann aus der salpetersauren Auflösung die Oxyde beider Metalle durch Kaliauflösung fällen. Die ausgesüfsten Oxyde werden geglüht und gewogen. Man bringt davon so viel, als man nöthig glaubt, in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und leitet darüber, während die Kugel erhitzt wird, erst Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwickelung des Chlorwasserstoffgases bedient man sich einer Flasche, wie sie in dem Apparate, der pag. 88. abgebildet ist, sich befindet. Es dauert sehr lange, ehe die Oxyde in Chlormetalle vollständig verwandelt werden. Es wäre daher weit vortheilhafter, die Oxyde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle zu verwandeln; es ist indessen nicht

möglich, eine bestimmte Menge davon mit Genauigkeit in eine Glaskugel zu bringen. Ist die Umwandlung in Chlormetalle geschehen, so leitet man über die Chlormetalle trocknes Wasserstoffgas, während die Kugel, worin diese sich befinden, stark erhitzt wird. Man bedient sich dazu desselben Apparates, den man zur Reduction des Kobaltoxydes anwendet, und der pag. 95. abgebildet ist. Die Entwickelung des Wasserstoffgases wird nicht eher unterbrochen, als bis nur unbedeutende Mengen von Chlorwasserstoffgas sich noch entwickeln; man kann es nie dahin bringen, dafs die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas ganz aufhört; denn wenn auch das Chlorkobalt vollständig reducirt worden ist, so entwickeln sich noch höchst unbedeutende Spuren von Chlorwasserstoffgas aus dem Chlormangan, welches zwar durch das Wasserstoffgas nicht reducirt wird, doch bei starker Hitze das Glas angreift. Sobald daher nur unbedeutende weifse Nebel entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats gehalten wird, so läfst man die Glaskugel erkalten, während die Entwickelung von Wasserstoffgas noch nicht aufhört. Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Glaskugel in Wasser, wodurch Chlormangan aufgelöst wird, und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurückbleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch braune Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösung lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Diese Flocken werden aber durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Da sie länger im Wasser suspendirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man sie mit der Chlormanganauflösung hiervon abgiefsen. Das Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das durch einige Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die zurückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst werden, während das Kobalt unangegrif-

fen bleibt. Man gießt dies Wasser aber bald davon ab, und süßt das Kobalt noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäßsiger Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. Will man sicherer gehen, so erhitzt man einen gewogenen Theil davon in Wasserstoffgas auf die Weise, wie es pag. 95. gezeigt worden ist. — Aus der Auflösung des Chlormangans fällt man durch kohlensaures Kali kohlensaures Manganoxydul auf die Weise, wie es oben, pag. 48., angegeben worden ist.

Trennung des Kobaltoxyds von der Thonerde. — Von der Thonerde kann man das Kobaltoxyd durch reine Kaliauflösung trennen, wodurch dieses gefällt wird, während die Thonerde aufgelöst bleibt.

Trennung des Kobaltoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde trennt man es am besten auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, daſs durch hinzugesetztes Ammoniak weder Talkerde noch Kobaltoxyd gefällt wird. Hat man eine saure Auflösung, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man versetzt die Auflösung alsdann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; das hierdurch gefällte Schwefelkobalt wird filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist, ausgesüſst. Um die Menge des darin befindlichen Kobalts zu bestimmen, behandelt man es auf die Weise, wie es oben beschrieben worden ist. — Aus der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde quantitativ bestimmt, nachdem durch eine Säure das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört worden ist.

Trennung des Kobaltoxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Kobaltoxyd durch oxalsaures Ammoniak. Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, daſs ein

Ueberschufs von hinzugesetztem Ammoniak kein Kobaltoxyd fällt. Hat man eine saure Auflösung, so ist dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt nun durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und schlägt dann aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit das Kobaltoxyd auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist, nieder. Hierbei ist aber nothwendig, die oxalsaure Kalkerde sehr schnell zu filtriren, und den Zutritt der Luft so viel wie möglich davon abzuhalten, damit in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Kobaltoxyd sich nicht höher oxydirt. Da das oxalsaure Kobaltoxyd nur durch eine grofse Menge von Ammoniak aufgelöst wird, so ist diese Methode, um Kalkerde von Kobaltoxyd zu trennen, obgleich sie gewöhnlich angewandt wird, nicht zu empfehlen. Ein besseres Resultat erhält man auf folgende Weise: Zu der ammoniakalischen Auflösung beider Substanzen setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch das Kobaltoxyd als Schwefelkobalt gefällt wird. Man filtrirt dies schnell und verhindert beim Filtriren so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft, damit das Schwefelkobalt nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt wird; darauf wird es mit Wasser, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist, ausgesüfst. In der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und scheidet alsdann die Kalkerde daraus. Hierbei ist es gut, in einer Flasche, die verkorkt werden kann, das Schwefelkobalt sich erst gehörig absetzen zu lassen und dann zu filtriren, damit die in der Auflösung enthaltene Kalkerde schnell durch's Filtrum läuft, ehe sich noch in ihr durch den Zutritt der atmosphärischen Luft kohlensaure Kalkerde bilden kann.

Trennung des Kobaltoxyds von der Strontianerde. — Von der Strontianerde trennt man das

Kobaltoxyd auf eine ähnliche Weise, wie man die Kalkerde von demselben trennt. Man könnte auch die Trennung durch Schwefelsäure bewirken.

Trennung des Kobaltoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Kobaltoxyd durch Schwefelsäure. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kobaltoxyd durch reines Kali.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Kobaltoxyd auf die Weise, daſs man zu der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Ueberschuſs des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des Alkali's auf die bekannte Weise.

XVIII. Nickel.

Bestimmung des Nickels und des Nickeloxyds. — Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen wie das Kobaltoxyd am besten durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrüner voluminöser Niederschlag so vollständig, daſs in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd mehr entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die gehörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schwer auszusüſsen, weshalb dazu heiſses Wasser angewandt werden muſs. Nach dem Aussüſsen wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen wird er schwarz; er besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmaligem Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung erleidet. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickeloxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim

Kobaltoxyd erforderlich ist. — Zum Fällen des Nickeloxyds mufs man sich immer des reinen Kali's bedienen, weil es durch kohlensaures Kali lange nicht so vollständig gefällt wird.

Reines Kali schlägt das Nickeloxyd nicht nur aus Auflösungen, die Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, vollkommen und zwar schon in der Kälte nieder, sondern es fällt dasselbe auch aus Auflösungen, die freies Ammoniak enthalten. Durch dieses Verhalten gegen Kali unterscheidet sich das Nickeloxyd sehr vom Kobaltoxyde.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann das Nickeloxyd nicht so gut wie das Kobaltoxyd aus neutralen oder ammoniakalisch gemachten Auflösungen gefällt werden, denn Schwefelnickel ist etwas auflöslich in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, womit es eine braune, und im concentrirten Zustande eine ganz undurchsichtige Auflösung bildet. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so schlägt sich zwar, nach Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXII. pag. 166.), ein Theil des Schwefelnickels wieder nieder, aber ein anderer Theil wird oxydirt und bleibt in der Auflösung. — Die Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen, glückt noch am besten auf folgende Weise: Man versetzt die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit in einem Becherglase mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, vermeidet dabei aber einen sehr grofsen Ueberschufs desselben; alsdann bedeckt man das Glas mit Löschpapier und läfst es an einem sehr gelinde erwärmten Orte einige Zeit stehen. Der Ueberschufs des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks wird durch den Sauerstoff und durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft langsam zerstört, während das gefällte Schwefelnickel noch nicht oxydirt wird. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr bräunlich gefärbt ist, filtrirt man das

Schwefelnickel und süfst es schnell mit Wasser aus, zu welchem sehr wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Bei gehöriger Vorsicht glückt es vollkommen, die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit frei von Nickel zu erhalten. Das Schwefelnickel wird mit dem Filtrum darauf in Salpetersäure oder Königswasser so lange gelinde digerirt, bis der sich abscheidende Schwefel von gelber Farbe ist. Die Digestion darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst durch die Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine auflösliche organische Materie gebildet wird, welche die vollständige Fällung des Nickeloxyds hindern könnte. Man filtrirt alsdann die Auflösung, süfst den gebliebenen Rückstand von Schwefel aus, und fällt aus der Flüssigkeit durch Kaliauflösung das Nickeloxyd, dessen Gewicht man bestimmt. Statt der Salpetersäure oder des Königswassers darf man nicht Chlorwasserstoffsäure anwenden, weil diese das Schwefelnickel nicht vollständig zersetzt. — Es glückt nie, oder doch nur höchst selten, den Ueberschufs des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine schwache Säure vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschufs hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds. — Das Superoxyd des Nickels wird durch's Glühen in Nickeloxyd verwandelt. Es kann auch durch Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Kalilösung Nickeloxyd gefällt werden.

Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür Methoden vorgeschlagen, die

mehr oder weniger passend sind. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde am besten bewerkstelligt werden kann. Die beste Methode ist die von Phillips, deren sich Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, B. XXXII. p. 171.) bedient. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man macht daher die Auflösung von Neuem sauer und übersättigt sie wieder mit Ammoniak. Man kann auch gleich zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzusetzen, und sie dann mit Ammoniak übersättigen, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Auflösung ist nun himmelblau, selbst wenn die Menge des Kobaltoxyds gröfser ist, als die des Nickeloxyds. Man verdünnt die Auflösung mit vielem Wasser. Je gröfser die Menge des Kobaltoxyds in der Auflösung ist, desto mehr Wasser mufs hinzugesetzt werden; doch mufs man dieses vorher ziemlich lange kochen, um es von aller atmosphärischen Luft zu befreien. Die verdünnte Auflösung wird noch heifs in ein Glas gebracht, das verkorkt werden kann, alsdann setzt man reine Kaliauflösung hinzu und verschliefst das Gefäfs. Durch das Kali wird aus der ammoniakalischen Auflösung nur Nickeloxyd gefällt; das Kobaltoxyd bleibt vollständig aufgelöst. Hat die Auflösung durch Kaliauflösung vollständig die blaue Farbe verloren, und sich hell- oder dunkelroth vom aufgelösten Kobaltoxyde gefärbt, so kann man vermuthen, dafs die Menge des hinzugesetzten Kali's hinreichend gewesen ist. Wenn das Nickeloxyd sich vollständig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filtrum gegossen; darauf bringt man das

Nickeloxyd ebenfalls auf's Filtrum und süfst es mit heifsem Wasser aus. Die Verdünnung der Auflösung beider Oxyde mit luftfreiem Wasser ist deshalb nothwendig, weil sich in einer ammoniakalischen Auflösung das Kobaltoxyd leicht in Superoxyd verwandelt, das als ein schwarzes Pulver niederfällt und das Nickeloxyd verunreinigt. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, desto weniger leicht oxydirt sich das Kobaltoxyd höher. Die Menge des Kali's, welche zur Fällung des Nickeloxyds in diesem Falle erfordert wird, ist oft sehr bedeutend, wenn die Menge des Ammoniaks in der Auflösung sehr grofs ist. Man mufs deshalb, wenn man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Kali gesetzt hat, und dadurch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Zusetzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu schnell die Meinung fassen, dafs kein Nickeloxyd in der Auflösung vorhanden sei. — Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, dafs man es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt, und das erhaltene Schwefelkobalt auf die Weise behandelt, wie es pag. 97. angegeben worden ist.

Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd kann nur auf die Weise geschehen, wie die Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd; es ist daher weit leichter, Nickeloxyd von Kobaltoxyd, als von Zinkoxyd zu trennen. Will man beide aus einer Auflösung dadurch scheiden, dafs man eine Auflösung von reinem Kali hinzusetzt, um das Zinkoxyd aufzulösen, so kann dadurch die Trennung nicht vollständig bewirkt werden, weil durch den gröfsten Ueberschufs des Kali's nicht alles Zinkoxyd aufgelöst wird, selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Das Zinkoxyd löst sich zwar im Kali auf, aber ein sehr grofser Theil desselben fällt mit dem Nickeloxyde nieder. Dasselbe findet auch statt, wenn beide Oxyde in Ammoniak aufgelöst worden sind; auch in die-

sem Falle bleibt, nach dem Zusatze einer Auflösung von Kali, Zinkoxyd zwar aufgelöst, aber das gefällte Nickeloxyd ist sehr zinkoxydhaltig. — Man ist daher gezwungen, die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln, und das Chlorzink vom Chlornickel abzudestilliren; dies geschieht gerade so, wie die Trennung des Chlorzinks vom Chlormangan oder Chlorkobalt, welche p. 88. u. 98. beschrieben worden ist. — Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung das Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. der Fall ist bei mehreren Metalllegirungen, die in neuern Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so kann in einer solchen Verbindung das Zink vom Nickel und andern Metallen nicht auf die Weise getrennt werden, dafs man trocknes Chlorgas über die Verbindung leitet, während sie erhitzt wird. Die Verwandlung in Chlormetalle wird wohl unter Erglühung sehr leicht dadurch bewirkt, aber es ist nicht möglich, das gebildete wasserfreie Chlorzink vollständig abzudestilliren. Es scheint, dafs das Chlorzink wasserhaltig sein mufs, wenn es leichter von andern Chlormetallen abdestillirt werden soll. Eine metallische Verbindung von Zink und Nickel mufs also auf die Weise untersucht werden, dafs man sie in Salpetersäure auflöst, und aus der kochenden Auflösung die Oxyde durch kohlensaures Kali fällt. Die erhaltenen kohlensauren Oxyde werden in Chlormetalle verwandelt; darauf destillirt man das Chlorzink vom Chlornickel. — Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist Kupfer noch zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man mufs hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, dafs durch kohlensaures Kali das Nickeloxyd nicht ganz vollständig gefällt wird.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyd. — Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine

ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgesüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch Kaliauflösung. Auf diese Weise erhält man beinahe ein besseres Resultat, als wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd fällen wollte. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist natürlich der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Eisenoxydul von Nickeloxyd zu trennen, so wird vor der Trennung das Eisenoxydul durch Erwärmung mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt.

Trennung des Nickeloxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Manganoxyduls vom Nikkeloxyd ist sehr schwer; sie kann aber auf gleiche Weise, wie die Trennung des Manganoxyduls von dem Kobaltoxyde (pag. 100.), bewerkstelligt werden.

Trennung des Nickeloxyds von der Thonerde und der Beryllerde. — Diese Erden trennt man vom Nickeloxyd durch reine Kaliauflösung ungefähr eben so, wie vom Kobaltoxyd.

Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde. — Da das Nickeloxyd sehr schwer vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel getrennt werden kann, so hat die Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde manche Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie noch auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs hinzugefügtes Ammoniak keine Fällung hervorbringt; darauf schlägt man durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel nieder. Ist die Auflösung beider Oxyde sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak unnöthig. Man vermeidet so

viel wie möglich einen grofsen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und läfst das Ganze an einem gelinde erwärmten Orte, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich vollständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und süfst es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so behandelt, wie es oben angeführt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und erwärmt; darauf filtrirt man sie wieder und scheidet aus ihr die Talkerde. — Es gelingt nicht, die Talkerde von dem Nickeloxyd aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trennen, wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält noch Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschufs von Ammoniak davon getrennt werden kann, und wodurch das Talkerdesalz grünlich gefärbt wird.

Trennung des Nickeloxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Nickeloxyd auf folgende Weise: Man macht die verdünnte Auflösung beider ammoniakalisch, fällt dann die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und filtrirt die oxalsaure Kalkerde schnell. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch reine Kaliauflösung.

Trennung des Nickeloxyds von der Strontianerde und Baryterde. — Von der Strontianerde und Baryterde scheidet man das Nickeloxyd durch Schwefelsäure, wodurch beide Erden gefällt werden; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch Kaliauflösung das Nickeloxyd.

Trennung des Nickeloxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Nickeloxyd auf ähnliche Weise, wie von der Talkerde; man schlägt es nämlich mit den gehörigen Vor-

sichtsmaafsregeln durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel nieder.

XIX. Cadmium.

Bestimmung des Cadmiums und des Cadmiumoxyds. — Man fällt das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen am besten durch kohlensaures Kali, wodurch man einen weifsen Niederschlag erhält, der nach dem Trocknen geglüht wird; während des Glühens entweicht Kohlensäure und Wasser, und das Oxyd bleibt als ein braunes Pulver zurück. Da dieses von der Kohle reducirt, und dann leicht verflüchtigt werden kann, so mufs das Filtrum so viel wie möglich vom Oxyde gereinigt und für sich zu Asche verbrannt werden. — Kohlensaures Ammoniak schlägt das Cadmiumoxyd nicht ganz so vollständig nieder, wie kohlensaures Kali.

Trennung des Cadmiumoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Um Cadmiumoxyd von den bisher abgehandelten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Auflösung mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu verdünnen und durch die verdünnte Auflösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange streichen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wird auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in einer verdünnten sauren Auflösung unauflöslich ist, während die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans aus sauren Auflösungen, auch wenn diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen werden. Will man auf diese Weise Zinkoxyd vom Cadmiumoxyd trennen, so mufs man zu

der

der Auflösung mehr Säure hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon getrennt werden sollen. — Auch die Auflösungen der Erden und der Alkalien werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, und daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Das gebildete Schwefelcadmium hat eine verschiedene Farbe, je nachdem die Auflösung, aus der es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, mehr oder weniger verdünnt war, und sieht daher bald orange, bald gelb aus. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen; darauf kann man es sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange trocknen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Oxydes oder des Metalles, je nachdem in der untersuchten Substanz Oxyd oder Metall enthalten war. Man mufs indessen, wenn die Behandlung auf diese Weise geschieht, überzeugt sein, dafs mit dem Schwefelcadmium kein überschüssiger Schwefel gefällt worden ist, denn dadurch würde das Gewicht des Schwefelcadmiums vermehrt werden. Die Verunreinigung durch Schwefel kann geschehen, wenn nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Auflösung sehr lange in Berührung mit atmosphärischer Luft steht; es setzt dann das in Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Die Beimengung von Schwefel entsteht aber auch, wenn Eisenoxyd in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das Schwefelcadmium gefällt werden soll, enthalten ist; das Eisenoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt, und bleibt aufgelöst, es wird aber dabei Schwefel abgesondert, der mit dem Schwefelcadmium niederfällt. Rathsamer ist es daher immer, das gefällte Schwefelcadmium aufzulösen, und aus der Auflösung das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali zu fällen. Man nimmt das Filtrum mit dem Schwefelcadmium

noch feucht vom Trichter, übergiefst es in einem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst es damit bei einer gelinden Wärme so lange digeriren, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas mehr wahrzunehmen ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt das Cadmiumoxyd.

Hat man das Cadmiumoxyd nun auf diese Weise von den andern Substanzen getrennt, so scheidet man diese aus der Auflösung, die vom Schwefelcadmium abfiltrirt worden ist; vorher mufs die Flüssigkeit aber sehr mäfsig so lange erwärmt werden, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War Eisenoxyd vorhanden, so ist dieses, wie schon oben angeführt worden ist, in Oxydul verwandelt; man mufs es daher durch Salpetersäure oder durch Chlorgas wieder in Oxyd umändern.

Man kann auch das Cadmiumoxyd aus der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

XX. Blei.

Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds. — Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch schwach ammoniakalisch sein mufs. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüfsen und Trocknen in einem kleinen, offnen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist. — Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxal-

saure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man mufs daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird. — Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen mufs.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt werden mufs. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur aufserordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Während des Glühens mufs der Zutritt der Luft vermieden werden, besonders wenn dies lange geschieht, denn es kann sonst sich leicht ein sehr geringer Theil des schwefelsauren Bleioxyds verflüchtigen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durch's Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Substanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen, so können sie durch längere Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwickelung in Chlorblei umgeändert werden. Dies kann durch vieles Wasser aufgelöst werden, wenn dadurch das Blei von andern Substanzen getrennt werden kann.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, dafs man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand so lange mäfsig erhitzt, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Die trockne Masse wird darauf mit Wasser behandelt, wodurch das schwefelsaure Cadmiumoxyd aufgelöst wird, während das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man süfst dies mit nur wenigem Wasser aus, weil es darin nicht ganz unauflöslich ist, alsdann trocknet und glüht man es; vor dem Glühen wird das Filtrum auf dem Deckel des Platintiegels verbrannt. Aus der Auflösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds wird durch kohlensaures Kali das Cadmiumoxyd gefällt. — Diese Methode kann kein aufserordentlich genaues Resultat geben, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unauflöslich im Wasser ist; es ist indessen bis jetzt keine andere bekannt.

Trennung des Bleioxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da das Bleioxyd aus der sauer gemachten verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist dies die beste Methode, um es von den früher abgehandelten Substanzen zu trennen, da diese alle, das Cadmiumoxyd ausgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung nicht niederge-

schlagen werden. Am zweckmäfsigsten ist es dann, die Auflösung der Oxyde, wenn sie neutral ist, durch Salpetersäure, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, weil durch diese ein Niederschlag in nicht sehr mit Wasser verdünnten Bleioxydauflösungen entstehen könnte. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis sie vollständig damit gesättigt ist. Im Anfange, wenn erst wenige Blasen des Gases durch die Flüssigkeit geleitet sind, erscheint der gebildete Niederschlag oft rothbraun; er wird aber vollständig schwarz, sobald noch mehr Schwefelwasserstoffgas hinzutritt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure enthält, oder wenn eine Auflösung von Chlorblei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Man könnte das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen, alsdann sorgfältig bei sehr gelinder Wärme so lange trocknen, bis es bei mehreren Wägungen nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf aus dem Gewichte desselben die Menge des Bleioxyds berechnen. Wenn indessen mit dem Schwefelblei zugleich Schwefel niedergefallen ist, was z. B. immer der Fall ist, wenn in der Auflösung sich noch Eisenoxyd befindet, so ist es gut, das erhaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Zu dem Ende wird der Niederschlag ziemlich gut getrocknet, und mit dem Filtrum, das so klein wie möglich sein mufs, in ein Glas oder in eine grofse Platinschale gelegt; darauf übergiefst man ihn mit sehr grofser Vorsicht nach und nach mit concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wodurch ein Umherschleudern der Masse entstehen könnte. Zugleich mufs auch das Glas oder die Platinschale mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt werden. Das Schwefelblei wird auf diese Weise vollständig

in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Wenn man keine rauchende Salpetersäure anwendet, so sondert sich Schwefel ab, der sich selbst nach langer Digestion schwer vollständig oxydiren würde. Nach der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelblei wird das erzeugte schwefelsaure Bleioxyd so lange mäfsig erhitzt, bis sich keine saure Dämpfe mehr zeigen. Darauf glüht man es, wodurch die organische Materie, die vom Filtrum herrührt, zerstört wird, und dann beim Zutritt der Luft verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren; nach dem Glühen wird es gewogen. — Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockne Masse übergiefst man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen. — Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit mufs daher mit Salpetersäure oder mit Chlorgas behandelt werden. Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei fällen, doch mufs dies dann in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden.

XXI. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths und des Wismuthoxyds. — Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds aus seiner Auflösung ist kohlensaures Ammoniak, welches, im Uebermaafs zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt; es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlensaure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren davon aufgelöst. Der Niederschlag läfst sich gut aussüfsen; er wird nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weifse Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche. — Kohlensaures Kali schlägt das Wismuthoxyd eben so vollständig, wie das kohlensaure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüfst wird. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so mufs durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar

auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschufs des Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlensaures Kali angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält. Bei quantitativen Analysen darf man daher das Wismuth oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so mufs man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu der Auflösung Schwefelwasserstoff-Ammoniak und etwas Ammoniak zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches man nach dem Aussüfsen noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergiefst. Das Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte angegriffen; man digerirt es indessen bei einer mäfsigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist, setzt aber die Digestion nicht zu lange fort. Darauf filtrirt man die Auflösung, süfst den Schwefel mit Wasser, das mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, aus, und schlägt das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak nieder.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd. — Um Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, setzt man zu der Auflösung beider Schwefelsäure im Ueberschufs, und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Hierauf setzt man Wasser hinzu, wodurch das schwefelsaure Wismuthoxyd vollkommen klar aufgelöst wird, wenn noch überschüssige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt

worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. — Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein aufserordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Säuren. — Da das Wismuthoxyd vollkommen durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen wird, wenn man die Auflösung mit einem Uebermaafs desselben versetzt und nur einige Zeit damit stehen läfst so kann eine Methode, die man vorgeschlagen hat (*Annales de Chimie, T. XXXVI. pag.* 332.), um Wismuthoxyd vom Bleioxyd auf die Weise zu trennen, dafs man das Wismuthoxyd in einem Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak auflöst und vom ungelöst zurückbleibenden kohlensauren Bleioxyde abfiltrirt, keine genaue Resultate geben.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas von allen andern Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch dasselbe nicht gefällt werden, getrennt. Die saure Auflösung des Wismuthoxydes mufs indessen verdünnt werden, wenn durch Schwefelwasserstoffgas daraus Schwefelwismuth niedergeschlagen werden soll. Da aber durch Verdünnung mit Wasser die Wismuthoxydauflösungen milchicht werden, so mufs man vorher Essigsäure zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübung der Flüssigkeit vermieden wird, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefelwismuth zer-

setzt man durch Salpetersäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, und fällt dann aus der salpetersauren Auflösung das Oxyd durch kohlensaures Ammoniak. — Auf diese Weise trennt man vom Wismuthoxyde die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit werden die Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde verbunden waren, geschieden. Wenn diese indessen durch kohlensaures Ammoniak nicht fällbar sind, wie die feuerbeständigen Alkalien, so braucht man zur Trennung nicht Schwefelwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie können schon durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak vom Wismuthoxyde getrennt werden.

XXII. Uran.

Bestimmung des Uranoxyds. — Das Uranoxyd wird aus seinen Auflösungen durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist gelb und enthält aufser Uranoxyd noch Ammoniak und Wasser. Man darf ihn nicht mit reinem Wasser auswaschen, weil er mit demselben nach und nach durch's Filtrum geht, und eine gelbliche Milch bildet. Dies kann nur dadurch vermieden werden, dafs man zum Auswaschen eine verdünnte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak anwendet; indessen ganz vollkommen wird dies auch hierdurch nicht gehindert. Nach dem Aussüfsen wird der Niederschlag getrocknet und geglüht. Durch's Glühen wird er in Uranoxydul verwandelt, während er Wasser, Ammoniak und Sauerstoff verliert. Aus dem Gewichte des Oxyduls berechnet man die Menge des Oxyds.

Ist in einer Auflösung, aus welcher Uranoxyd niedergeschlagen werden soll, noch eine bedeutende Menge einer Erde enthalten, so fällt, nach Arfvedson's Versuchen, durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyde

viel von der Erde nieder, selbst wenn diese in andern Auflösungen nicht durch Ammoniak gefällt wird, wie Baryterde und Kalkerde. In Verbindung hiermit wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt. Man mufs dann diese Verbindung vor dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak fällen, den Niederschlag mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak auswaschen, ihn darauf trocknen und nach dem Trocknen glühen, wodurch er sich in Oxydul verwandelt, das gewogen wird.

Bestimmung des Uranoxyduls. — Ist in einer Auflösung Uranoxydul enthalten, so wird auch dieses durch Ammoniak in braunen, etwas purpurfarbenen Flocken gefällt, die Uranoxydulhydrat sind. Beim Trocknen oxydirt sich, nach Arfvedson (Poggendorff's Annalen, Bd. I. pag. 255.), gewöhnlich ein Theil des Hydrats und wird gelb; hat man es mit einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak gefällt, oder wird es mit warmem Wasser ausgewaschen, so verwandelt sich das Ganze beim Trocknen in Ammoniak enthaltendes Uranoxyd, das aber beim Glühen in Oxydul umgeändert wird. — Es ist indessen besser, das Uranoxydul in einer Auflösung durch Erwärmung mit Salpetersäure in Uranoxyd zu verwandeln, und dieses durch Ammoniak zu fällen.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die Oxyde des Urans trennt man von den Oxyden des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums dadurch, dafs man durch die gesäuerte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch die letzteren Oxyde als Schwefelmetalle gefällt werden; die Oxyde des Urans hingegen bleiben aufgelöst und werden aus der filtrirten Flüssigkeit, nachdem aus derselben das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch längeres Erwärmen entfernt worden ist, mit Ammoniak niedergeschlagen.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden

des Nickels, des Kobalts und des Zinks. — Die Trennung der Uranoxyde von den Oxyden der übrigen Metalle, welche bis jetzt abgehandelt sind, ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Von den Oxyden des Nickels, Kobalts und des Zinks trennt man die Oxyde des Urans auf folgende Weise: Ist Uranoxydul in der Verbindung, so verwandelt man dies durch Salpetersäure in Oxyd; darauf setzt man zur verdünnten Auflösung kohlensaures Ammoniak im Ueberschufs, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung mufs verdünnt sein, denn sonst setzt sich ein krystallisirtes Doppelsalz aus kohlensaurem Uranoxyd und kohlensaurem Ammoniak ab; sind diese Krystalle einmal entstanden, so ist eine grofse Menge der kohlensauren Ammoniakauflösung nöthig, um sie wieder aufzulösen. Es darf die Auflösung auch nicht viel Chlorwasserstoff-Ammoniak enthalten, denn sonst löst sich alles Kobaltoxyd mit dem Uranoxyd und den andern Oxyden auf. Man bringt die Auflösung zum Kochen, und setzt dieses so lange fort, als noch kohlensaures Ammoniak entweicht. Das Uranoxyd wird dadurch vollständig niedergeschlagen. Das Kobaltoxyd und Nickeloxyd bleibt gröfstentheils aufgelöst; ein Theil davon fällt indessen mit dem Uranoxyde und dem Zinkoxyde nieder. Den Niederschlag filtrirt man und süfst ihn mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak aus; darauf trocknet und glüht man ihn. Durch das Glühen verwandelt sich das Uranoxyd in Oxydul, das mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wird, worin es sich nicht auflöst, wenn es geglüht worden ist. Nach dem Digeriren bleibt nun reines Uranoxydul zurück; Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Nickeloxyd haben sich, nebst einer geringen Quantität Uranoxyd, die, mit jenen Basen verbunden, sich beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt hat, in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Aus dieser Auflösung wird nun noch die geringe Menge Uranoxyd mit den andern Metalloxyden durch Ammoniak niedergeschlagen. Die gefäll-

ten Oxyde löst man wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt noch einmal mit Ammoniak; der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak ausgewaschen, darauf getrocknet und geglüht. Die übrigen Oxyde bestimmt man auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Eisens. — Von den Oxyden des Eisens trennt man die des Urans auf folgende Weise: Sind die Oxyde beider Metalle in einer Auflösung enthalten, so setzt man kohlensaures Ammoniak im Uebermaafs zu derselben, wodurch Uranoxyd aufgelöst, während Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Sind Uran und Eisen als Oxydule in einer Auflösung vorhanden, so werden diese durch Erwärmung mit Salpetersäure in Oxyde verwandelt.

Trennung der Uranoxyde vom Manganoxydul und der Talkerde. — Vom Manganoxydul und von der Talkerde trennt man die Uranoxyde auf dieselbe Weise, wie vom Kobaltoxyde. Man kann das Uranoxyd nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von der Talkerde trennen, weil das Schwefeluran nicht ganz unauflöslich im überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist.

Trennung der Uranoxyde von der Thonerde. — Die Thonerde kann wie Eisenoxyd vom Uranoxyd getrennt werden.

Trennung der Uranoxyde von der Kalkerde und Strontianerde. — Die Kalkerde und Strontianerde werden vom Uranoxyd auf folgende Weise getrennt: Man versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure und fügt darauf Alkohol hinzu; schwefelsaure Kalkerde und Strontianerde werden dadurch gefällt und mit Alkohol ausgesüfst. Das schwefelsaure Uranoxyd bleibt im Alkohol gelöst, wenn von diesem eine hinreichende Menge zugesetzt worden ist. Nach Verdampfung des Alkohols wird das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Trennung der Uranoxyde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Uranoxyd durch Schwefelsäure, welche erstere fällt.

Trennung der Uranoxyde von den Alkalien, — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Uranoxyd durch Ammoniak, das man im Uebermaafs zu der Auflösung hinzusetzt; der gebildete Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali.

XXIII. Kupfer.

Bestimmung des Kupfers und des Kupferoxyds. — Das Kupferoxyd läfst sich aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung fällen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Kali versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt. Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kälte, so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch's Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Es ist immer nothwendig, das Kupferoxydhydrat durch Erwärmen in Kupferoxyd zu verwandeln, weil ersteres nicht so vollständig ausgesüfst werden kann, wie letzteres. Das Kupferoxyd läfst sich schwer, aber vollkommen aussüfsen; am besten geschieht es mit heifsem Wasser, weil dadurch vollständig die letzten Spuren von Kali weggenommen werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was recht gut in einem Platintiegel geschehen darf, in welchem auch das Filtrum verbrannt werden kann. Wird dadurch etwas Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so oxydirt sich dasselbe leicht wieder durch den Luftstrom, den man beim Glühen im Pla-

tintiegel erregt. Das Kupferoxyd mufs unmittelbar nach dem Erkalten im gut bedeckten Platintiegel gewogen werden, weil es sonst Feuchtigkeit anzieht.

Je verdünnter die Auflösung des Kupferoxyds ist, um so vollständiger wird dasselbe durch Kali gefällt. Ist die Auflösung sehr concentrirt, so bleiben nach der Fällung mit Kali Spuren von Kupferoxyd in der Flüssigkeit zurück, und es wird diese durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak stark gebräunt, was nicht der Fall ist, wenn man vor dem Zusatz von Kali die Kupferoxydauflösung mit vielem Wasser verdünnt hat.

Wenn in einer Flüssigkeit Kupferoxyd durch einen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst ist, so wird es durch Kochen mit Kali vollständig daraus niedergeschlagen.

Das Kupferoxyd darf nicht durch kohlensaures Kali niedergeschlagen werden; denn es bleibt etwas Kupferoxyd in der Auflösung zurück, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und das Salz gelinde geglüht wird. Auch die Methode, aus der Kupferoxydauflösung das Kupfer regulinisch durch blankes Eisenblech niederzuschlagen, giebt nie ein genaues Resultat, weil das regulinische Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, indem das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure, oder auch in Königswasser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupferoxyd enthalten, das gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des metallischen Kupfers berechnet.

B e s t i m m u n g d e s K u p f e r o x y d u l s. — Ist in einer Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dasselbe durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt, das durch Kalilösung gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des in der Substanz enthaltenen Kupferoxyduls berechnet. Ist in einer Auflösung Kupferchlorür

enthalten, so verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit in Kupferchlorid; aus der Auflösung desselben kann durch Kalilösung Kupferoxyd gefällt werden.

Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd. — Vom Wismuthoxyde trennt man das Kupferoxyd am besten durch kohlensaures Ammoniak, das, im Ueberschufs hinzugesetzt, das Kupferoxyd auflöst und das Wismuthoxyd fällt. Man filtrirt den Niederschlag nicht unmittelbar nach dem Zusatz des kohlensauren Ammoniaks, sondern man läfst das Ganze einige Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Wismuthoxyd sich vollständig aus der Flüssigkeit absetzen kann. Es ist gut, das Wismuthoxyd auf dem Filtrum noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu übergiefsen, um die letzten Antheile von Kupferoxyd wegzunehmen, was indessen nicht gut gelingen will; darauf wird es geglüht und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung, nachdem durch gelindes Abdampfen der Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak verjagt worden ist, und man dann etwas reines Ammoniak hinzugefügt hat.

Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd. — Vom Bleioxyde trennt man das Kupferoxyd am besten auf folgende Weise: Man löst beide Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die Masse zuletzt so, dafs auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt wird. Die trockne Masse wird dann mit Wasser übergossen, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt; dies wird filtrirt und ausgesüfst, darauf getrocknet, schwach geglüht und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch reine Kaliauflösung das Kupferoxyd. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine sehr kleine Quantität von schwefelsaurem Bleioxyde, die zuerst vom Was-

ser

ser aufgelöst und durch das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten worden ist. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Auflösung, dafs die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, und fügt darauf etwas oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch man die kleine Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz niederschlägt; dies wird geglüht und so in Bleioxyd verwandelt. Auf ähnliche Weise behandelt man jede Flüssigkeit, welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist indessen gut, wenn sie keine ammoniakalische Salze enthält, weil das Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks mit Schwierigkeiten verbunden ist. — Nach dieser Methode erhält man ein genaueres Resultat, als wenn man Bleioxyd und Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak trennt. Das gefällte kohlensaure Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak angewandt worden ist, immer etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich gefärbt wird. Uebergiefst man auf dem Filtrum das kohlensaure Bleioxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich zwar etwas Kupferoxyd wieder auf, doch ist es sehr schwer, das kohlensaure Bleioxyd ganz davon zu befreien.

Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd. — Das Kupferoxyd trennt man vom Cadmiumoxyd, nach Stromeyer (Schweigger's Jahrb., Bd. XXI pag. 301.), durch kohlensaures Ammoniak, das im Ueberschufs hinzugefügt werden mufs. Es wird hierdurch kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt; das Kupferoxyd bleibt mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst. Stellt man diese Auflösung der Luft aus, so setzt sich zuerst das Cadmiumoxyd fast vollständig ab, während kohlensaures Ammoniak verdunstet und das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt.

Trennung des Kupferoxyds von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinkes, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Von allen Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht

gefällt werden, kann das Kupferoxyd sehr leicht getrennt werden. Man macht die Auflösung der Oxyde sauer, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, und läfst dann sehr langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch streichen; hiermit fährt man so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Gas mehr hindurch geleitet wird. Das gefällte Schwefelkupfer wird sehr bald filtrirt und mit Wasser ausgesüfst; das Aussüfsen mufs schnell und hinter einander fortgesetzt und nicht unterbrochen werden. Es ist besser zum Aussüfsen Wasser anzuwenden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt worden ist. Süfst man das gefällte Schwefelkupfer mit reinem Wasser zu langsam aus, so läuft zwar immer das Aussüfsungswasser klar durch's Filtrum, wenn aber dasselbe mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark gebräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dafs das frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der Luft etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufgelöst wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Flüssigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist, so wird, weil diese noch freies Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt, und die Flüssigkeit gebräunt. Man hat dies nicht zu befürchten, wenn das Aussüfsungswasser etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, oder auch, wenn das Aussüfsen sehr rasch geschieht und nicht unterbrochen wird.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit Kupferoxyd als Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist die Fällung vollendet, wenn das Schwefelkupfer, nachdem das Gas durch die Flüssigkeit zu strömen aufgehört hat, nach Entfernung des Entwickelungsapparats stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man mufs nach vollständiger Fällung mit dem Filtriren des Schwefelkupfers nicht zu lange säumen, weil, wenn Salpetersäure

oder Königswasser in der Auflösung zugegen und dieselbe nicht zu sehr verdünnt ist, die Säure selbst in der Kälte leicht oxydirend auf das Schwefelkupfer wirkt, und nach einiger Zeit gröfsere oder geringere Mengen davon auflöst. So lange indessen die Auflösung nach Schwefelwasserstoff riecht, ist dies noch nicht der Fall gewesen; es ist aber deshalb durchaus nothwendig, dafs die Flüssigkeit beständig während des Filtrirens nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Aus dem Schwefelkupfer läfst sich nicht die Menge des Kupferoxyds, die in der Auflösung enthalten war, berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln, und dieses zu bestimmen. Man nimmt das Schwefelkupfer, wenn es ausgesüfst worden ist, noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter und legt es in ein Becherglas; darauf übergiefst man es mit Salpetersäure oder mit Königswasser, und läfst es damit so lange digeriren, bis alles Kupfer oxydirt worden und der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süfst diesen aus und fällt aus der warmen Auflösung durch Kaliauflösung das Kupferoxyd. Hierbei ist es durchaus nothwendig, das Filtrum mit dem Schwefelkupfer nicht zu lange und bei gar zu starker Hitze mit der Salpetersäure oder dem Königswasser digeriren zu lassen; denn in diesem Falle erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, durch deren Gegenwart die Fällung des Kupferoxyds durch Kaliauflösung nicht vollständig geschieht. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze, und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läfst sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen. — Wenn indessen unvor-

sichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure in Digestion gestanden hat, und man befürchten mufs, dafs das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxyds fällen kann, so mufs entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trocknifs, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die gröfste Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschufs von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Ammoniak; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und mufs daher mit Wasser ausgesüfst werden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen oxydirt man es durch Salpetersäure oder Königswasser, und fällt das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Weil das Kupferoxyd so leicht in Ammoniak auflöslich ist, so pflegt man es wohl hierdurch von Substanzen zu trennen, die durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Man scheidet auf diese Weise oft Eisenoxyd vom Kupferoxyd; allein das so gefällte Eisenoxyd enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kupferoxyd, die durch keinen Ueberschufs von Ammoniak vollständig weggenommen

werden kann. Die Trennung durch Schwefelwasserstoffgas ist daher dieser sehr vorzuziehen.

Oxyde, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, können durch dieses Mittel vom Kupferoxyde oft nicht getrennt werden. So z. B. ist es nicht möglich, durch den gröfsten Ueberschufs von Kalilösung Zinkoxyd von Kupferoxyd zu trennen; das Kupferoxyd wird zwar dadurch vollständig niedergeschlagen, aber es ist durch Zinkoxyd, das mit ihm zugleich gefällt wird, verunreinigt. Man begeht daher einen grofsen Fehler, wenn man bei einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit Kali behandelt. Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird.

Durch das Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch mufs dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird; ferner scheidet man das Kupferoxyd noch durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und den Alkalien.

XXIV. Silber.

Bestimmung des Silbers und des Silberoxyds. — Das Silberoxyd kann mit grofser Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu ma-

chen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht gut ab, und ammoniakalisch darf sie nicht sein, da bei einem Ueberschuſs des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so muſs man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschuſs derselben etwas Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und nicht Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak; denn von diesen kann besonders das letztere Spuren von Chlorsilber auflösen, vorzüglich, wenn es in groſser Quantität hinzugesetzt wird. Ist bei der Fällung des Chlorsilbers die Gegenwart von vielem Chlorwasserstoff-Ammoniak, Chlorkalium oder Chlornatrium nicht zu vermeiden, was wohl der Fall sein kann, so ist es, nach Gay-Lussac und Liebig (*Annal. de Chimie, T. XXV. p.* 289.), gut, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit beinahe bis zur Trockniſs abzudampfen, und dann auf den Rückstand Salpetersäure zu gieſsen; erhitzt man nun das Ganze, so verwandeln sich die alkalischen Chlormetalle in salpetersaure Salze, während die kleine Menge des Chlorsilbers unverändert bleibt, und sich nicht auflöst, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird.

Ehe man den Niederschlag des Chlorsilbers von der Flüssigkeit abfiltrirt, ist es gut, das Ganze mäſsig zu erwärmen, weil dann das Chlorsilber sich besser senkt. Nach dem Filtriren muſs man den Niederschlag anfangs mit Wasser aussüſsen, das sehr schwach durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Denn wird es mit reinem Wasser übergossen, so pflegt zuerst etwas Chlorsilber milchicht durch's Filtrum zu gehen, und als eine Wolke die abfiltrirte Flüssigkeit zu bedecken; nachher läuft das Wasser klar durch's Papier.

Nicht immer indessen geschieht das Milchichtwerden des Aussüfsungswassers, besonders dann nicht, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren stark erwärmt worden ist; man kann es aber immer vermeiden, wenn das erste Aussüfsungswasser schwach säuerlich gemacht wird. — Das Chlorsilber mufs nach dem Aussüfsen sehr gut getrocknet werden, dann schüttet man es in einen gewogenen Porcellantiegel, und reinigt das Filtrum so gut wie möglich davon; dieses verbrennt man hierauf auf einem Platindeckel zu Asche, und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Wenn das Chlorsilber nicht vollkommen durch's Trocknen von aller Feuchtigkeit befreit worden ist, so sprützt es beim Schmelzen, wodurch ein Verlust verursacht wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Silberoxyds oder des Silbers.

Trennung des Silberoxyds von den Oxyden anderer Metalle, von Erden und Alkalien. — Durch Chlorwasserstoffsäure kann man das Silberoxyd nicht nur vollständig aus einer Auflösung niederschlagen, sondern auch von allen den Oxyden trennen, die bisher abgehandelt worden sind; denn alle Metalle dieser Oxyde bilden Verbindungen mit Chlor, die auflöslich im Wasser sind. Selbst Bleioxyd kann vom Silberoxyd sehr gut durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; es ist dann aber gut, die Auflösung vor dem Zusatz der Chlorwasserstoffsäure mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil das Chlorblei im Wasser schwer löslich ist.

Das Silberoxyd kann aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, und aus einer ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig niedergeschlagen werden. Man pflegt indessen auf diese Weise das Silberoxyd nur niederzuschlagen, wenn es von Substanzen getrennt werden soll, von denen erst weiter unten die Rede sein kann, obgleich es sehr

gut durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, so wie von den Erden und Alkalien in sauren Auflösungen getrennt werden kann. Man kann das durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum filtriren, trocknen und wägen, und daraus die Menge des Silbers berechnen. Glaubt man indessen, dafs neben dem Schwefelsilber noch Schwefel niedergefallen ist, wie dies der Fall ist, wenn Eisenoxyd in der Auflösung war, so digerirt man das Schwefelsilber mit dem Filtrum mit Salpetersäure so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt aus ihr das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Das durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällte Schwefelsilber mufs immer auf diese Weise behandelt werden.

Wenn man Legirungen von Silber und andern Metallen auf nassem Wege untersuchen will, so kann man dieselben entweder in Salpetersäure vollständig auflösen und aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällen, oder man kann gleich Königswasser anwenden; es bleibt alsdann nach der Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber ungelöst zurück. Besser ist indessen die zuerst erwähnte Methode, die Metalle erst in Salpetersäure aufzulösen, und dann die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen; denn wenn eine Legirung, die ziemlich viel Silber enthält, mit Königswasser behandelt wird, so bekleidet sie sich gleich mit einer Rinde von Chlorsilber, welche die fernere Einwirkung des Königswassers auf die noch nicht angegriffene Legirung ganz verhindert. Man könnte zwar, nach Abgiefsung der Flüssigkeit, die Rinde des Chlorsilbers durch Ammoniak auflösen, und nach Abgiefsung der Auflösung die noch nicht angegriffene Legirung von neuem mit Königswasser behandeln; da aber dieses Verfahren noch mehrere Mal wiederholt werden mufs, und es daher langwierig

ist, so wendet man diese Methode zweckmäſsig nur dann an, wenn in der Legirung wenig Silber enthalten ist.

Um den Gehalt an Silber in manchen Legirungen, namentlich wenn dasselbe mit Kupfer, mit Blei, oder mit andern unedlen Metallen verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich allgemein einer Operation, die man Kupelliren nennt. Das Kupelliren besteht im Wesentlichen darin, daſs die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird reines Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der Kapelle einziehet, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkalten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke oft hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr ausführlich und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaaſsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie, bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen, nicht angewandt wird, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht.

XXV. Quecksilber.

Bestimmung des Quecksilbers und der Oxyde desselben. — Das Quecksilber bestimmt man am besten bei quantitativen Analysen, wenn man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel paſst am besten Zinnchlorür. Man kann zum Reduciren des

Quecksilbers auch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in gröfseren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben hierzu gewöhnlich. Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul, oder als Chlor- oder Bromverbindung enthalten ist. In der Auflösung können auch freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren zugegen sein, nur darf sie keine Salpetersäure enthalten; befindet diese sich darin, so hat man noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Es ist indessen nicht einmal nöthig, dafs die zu analysirende quecksilberhaltige Substanz auflöslich im Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure ist; aus den unlöslichen Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen, so wie aus den unlöslichen Chlorquecksilberverbindungen, nicht aber, wie sich von selbst versteht, aus den Schwefelverbindungen des Quecksilbers, kann durch Zinnchlorür das Quecksilber ebenfalls vollkommen regulinisch dargestellt werden. Die Methoden, nach welchen man dabei verfährt, sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dafs sie dadurch vollkommen klar geworden ist. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läfst Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu grofsen Kugeln. Nach dem Erkalten giefst man die klare Flüssig-

keit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den gröfsten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist. — Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu gröfsern Kugeln vereinigen, so giefst man die Flüssigkeit von ihm ab und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich gröfsere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dafs Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man mufs diese dann durch Schwenken der Flüssigkeit zu benetzen suchen, wodurch sie zu Boden fallen. Die vom reducirten Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten, so wie das Waschwasser, müssen in ein Glas gegossen werden. Oft senken sich aus ihnen Spuren von reducirtem Quecksilber, die in der Flüssigkeit suspendirt geblieben sind; diese werden dann noch sorgfältig zu der Hauptmasse des Quecksilbers hinzugefügt.

Wenn die Gefäfse, in welchen die Reduction des Quecksilbers vermittelst Zinnchlorür geschieht, nicht ganz rein, sondern auf der innern Seite einen höchst geringen, unscheinbaren Ueberzug von Fett haben, so erhält man bei der Reduction nicht metallisch aussehende Quecksilberkügelchen. Da dies bei Glasgefäfsen in den Laboratorien häufig statt finden kann, so ist es gut, dieselben vermittelst einiger Tropfen Kalilösung von allem Fett zu reinigen.

Ist Quecksilber in einer verdünnten Auflösung ent-

halten, so macht man diese mit Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt dann eine, durch Chlorwasserstoffsäure klar gemachte, Auflösung von Zinnchlorür hinzu; darauf kocht man das Ganze wenige Minuten. In diesem Falle geht das reducirte Quecksilber selten zu grofsen Kugeln zusammen, und bildet nur einen schwarzen Niederschlag. Man trennt die klare Flüssigkeit vom Quecksilber, übergiefst dies mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt es damit; es bilden sich dann sogleich grofse Quecksilberkugeln. Man mufs den schwarzen Niederschlag nicht über 24 Stunden stehen lassen, denn später erhält man durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine grofse Quecksilberkugeln. Eine kleine Quantität vom gebildeten Zinnoxyd, das mit dem Quecksilber zugleich niederfällt, bewirkt es vorzüglich, dafs in einer verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich grofse Kugeln entstehen; es wird diese zwar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, dafs man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, mufs das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf giefst man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist. Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören, befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll,

so erhält man, selbst bei grofser Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauch des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter grofse Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaafs derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure. Auch aus diesem Grunde würde die Anwendung der phosphorichten Säure der des Zinnchlorürs vorzuziehen sein, wenn man sich diese Säure nur eben so leicht wie das Zinnchlorür in grofsen Quantitäten verschaffen könnte.

Durch Reduction auf nassem Wege bestimmt man die Menge des Quecksilbers in einer zu untersuchenden Substanz am besten und genauesten. Andere Methoden erfüllen nur sehr unvollkommen diesen Zweck. Das Oxyd kann z. B. aus Auflösungen durch Alkalien nicht ganz vollständig gefällt werden.

Man bestimmt oft die Menge des Quecksilbers in einer Substanz, indem man es von den andern Bestandtheilen abdestillirt. Diese Methode erfordert indessen sehr viele Vorsicht, und giebt selbst bei der gröfsten Behutsamkeit nicht so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege vermittelst Zinnchlorür. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, und dann, wenn das Quecksilber darin als Oxyd, oder als Sauerstoffsalz oder Schwe-

felmetall enthalten ist, mit kohlensaurem Kali oder mit reinem Kalke gemengt. Das Kali greift zu sehr das Glas an, weshalb Kalk vorzuziehen ist; am besten ist es aber, Kalk und Kali gemeinschaftlich anzuwenden, wobei indessen berücksichtigt werden mufs, ob noch andere Bestandtheile im Rückstande quantitativ bestimmt werden sollen. Man zieht darauf den Hals der Retorte zu einer feinen Röhre aus, die indessen nicht zu dünn sein darf; darauf leitet man ihn in eine kleine Vorlage, die so viel Wasser enthält, dafs die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. Würde man den Retortenhals etwas unter Wasser bringen, so könnte dies leicht in die Retorte steigen, wenn die Hitze beim Destilliren auch nur auf einen Augenblick gemildert würde. Ist die Retorte sehr klein, so kann die Destillation über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; besser ist es indessen, einen kleinen Ofen anzuwenden, doch mufs man dann Sorge tragen, keine so starke Hitze zu geben, bei welcher das Glas weich wird oder gar schmilzt. Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden der Vorlage unter dem Wasser. Hat man während der Operation die Vorlage auch noch von Aufsen kalt erhalten, so braucht man nicht zu befürchten, dafs eine wägbare Menge Quecksilber als Dampf verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei der Kugel ab, und spült die Quecksilberkügelchen, die noch im Retortenhalse sitzen, mit Wasser in die Vorlage. Das Quecksilber wird darauf an der Luft getrocknet und gewogen. — War die Quecksilberverbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür, so ereignet es sich fast immer, dafs durch die Hitze ein Theil davon verflüchtigt wird, ehe noch die alkalische Substanz die Zersetzung bewirken konnte, besonders wenn sie nur unvollkommen damit gemengt ist. In diesen Fällen ist es gut, die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie mit dem Alkali gemengt ist,

mit Wasser stark zu befeuchten und etwas stehen zu lassen. Es entsteht dadurch eine Zersetzung, und Quecksilberoxyd scheidet sich aus; dieses wird schon durch die Hitze allein in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. — Man braucht dies nicht zu befürchten, wenn das Quecksilber als Oxyd oder als Schwefelmetall in der Substanz enthalten ist.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, dafs man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur beim Zutritt der Luft verändert, so mufs das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch blofs das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber entweder unmittelbar durch Zinnchlorür, oder man behandelt die Flüssigkeit, wenn zu viel Salpetersäure vorhanden ist, zuerst mit Schwefelwasserstoffgas. — Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so mufs das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten Fällen dadurch, dafs man die trockne Substanz, oder die Auflösung derselben mit Salpetersäure heifs digerirt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyde werden die Quecksil-

beroxyde am besten auf folgende Weise getrennt: Man fällt aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber. War das Quecksilber als Oxydul vorhanden, so ist es gut, dieses vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in Oxyd zu verwandeln. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüfst, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge des Schwefelkupfers, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden. — Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird. Man entwickelt nun Chlor, und leitet dies über die Schwefelmetalle; es wird hierzu ganz derselbe Apparat angewandt, der pag. 88. abgebildet und beschrieben ist, doch mufs man in die Flasche *a*, statt des Chlornatriums, ein Gemenge von Chlornatrium und Braunstein legen, aus welchem Chlorgas entwickelt wird, wenn man nach und nach durch den Trichter *b* concentrirte Schwefelsäure, die mit ungefähr einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, in die Flasche giefst. Durch das Chlorcalcium der Röhre *d* wird das Chlorgas vollständig von aller Feuchtigkeit befreit. Wenn der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mäfsig.

Es

Es entwickelt sich zuerst Chlorschwefel, der in die Flasche herabfliefst und durch's Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet. Die Metalle verbinden sich ebenfalls mit dem Chlor, und das flüchtige Quecksilberchlorid kann vollständig durch blofse Erwärmung vom Chlorkupfer getrennt werden. Es setzen sich nicht weit von dem rechten Winkel der Glasröhre spiefsige Krystalle an, die aus Quecksilberchlorid bestehen, und eine Glasröhre von sehr geringem Durchmesser bald verstopfen würden; man sucht sie durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter von der Kugel *e* abzutreiben, und hört, wenn sich keine neue Krystalle mehr sublimiren, mit der Erwärmung der Glaskugel *e* auf. Nach dem völligen Erkalten derselben schneidet man mit einer Feile den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden; diese spült man dann mit Wasser in die Flasche und löst sie in der darin befindlichen Flüssigkeit auf. Darauf verschliefst man die Flasche mit dem Glasstöpsel und stellt sie an einen mäfsig erwärmten Ort; nach dem Erkalten wird der ungelöste Schwefel von der Flüssigkeit abfiltrirt. Wenn man sehr lange das Chlorgas entwickelt hat, ist manchmal aller Schwefel aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt worden. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird, wenn sie nach freiem Chlor riecht, so lange beim Zutritt der Luft erwärmt, bis sie geruchlos ist; darauf fällt man aus ihr das Quecksilber durch eine Auflösung von Zinnchlorür. — In der Kugel *e* ist nur das Chlorkupfer enthalten; man kann aus dem Gewichte desselben nicht den Gehalt an Kupfer berechnen, weil es eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür nach unbestimmten Verhältnissen ist. Je gröfser die Hitze beim Erwärmen der Kugel gewesen ist, desto gröfser ist die Menge des Kupferchlorürs. Man taucht die Glasröhre mit der Kugel *e* in Wasser, zu welchem Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist; es scheidet sich dann zuerst Kupferchlorür ab, doch wird es beim

Zutritt der Luft und bei der Gegenwart von freier Chlorwasserstoffsäure bald in Kupferchlorid verwandelt und aufgelöst, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Zu dieser Auflösung setzt man nun eine Auflösung von reinem Kali, wodurch beim Erwärmen das Kupferoxyd vollständig gefällt wird.

Auf diese Weise erfährt man den Gehalt an Quecksilber und an Kupfer in der Menge der Schwefelmetalle, die zum Versuche angewandt worden ist; man berechnet danach die Menge beider Metalle in der ganzen Quantität der Schwefelmetalle, die auf einem gewogenen Filtrum gesammelt wurde.

Auf eine einfachere Weise kann man in Auflösungen Kupferoxyd von Quecksilberoxyden auf die Weise trennen, dafs man beide als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas fällt, diese an einem mäfsig erwärmten Ort trocknet, und nun in einer Retorte das Schwefelquecksilber und einen Theil Schwefel vom Schwefelkupfer durch Glühen verjagt, wobei Schwefelkupfer im Minimum von Schwefel zurückbleibt, das, wenn es so viel wie möglich beim Ausschlufs der Luft erkaltet ist, gewogen und aus ihm die Menge von Kupfer berechnet wird. Die Menge des Schwefelquecksilbers ist in diesem Falle aber schwer zu bestimmen, weshalb die andere Methode, obgleich sie weniger einfach ist, doch vorgezogen werden mufs. — Sind die Oxyde im trocknen Zustande vorhanden, und nicht noch mit andern Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mengung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Bleioxyd. — Auf dieselbe Weise, wie das Kupferoxyd, kann auch das Bleioxyd von den Quecksilberoxyden getrennt

werden; es ist diese Methode unstreitig der vorzuziehen, nach welcher das Bleioxyd durch Schwefelsäure von den Quecksilberoxyden geschieden wird. Hat man die Oxyde dieser beiden Metalle aus der verdünnten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so braucht man den erhaltenen Niederschlag nicht im luftleeren Raume zu trocknen; es kann dies beim Zutritt der Luft geschehen, weil Schwefelblei und Schwefelquecksilber sich nicht an der Luft oxydiren, was beim Schwefelkupfer der Fall ist. Bei der Zersetzung des Schwefelbleies und Schwefelquecksilbers durch Chlor mufs man darauf sehen, dafs die Kugel *e* nur sehr gelinde erwärmt wird, weil durch zu starke Hitze etwas Chlorblei mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt werden könnte. Man kann schon aus dem Gewichte des gebildeten Chlorbleies die Menge des Bleioxyds in der untersuchten Verbindung bestimmen, was beim Chlorkupfer nicht angeht. Es wird der Theil der Glasröhre abgeschnitten, in welchem sich das Quecksilberchlorid sublimirt hat; darauf wägt man die Kugel *e* mit dem darin befindlichen Chlorblei, löst alsdann dieses auf, und wägt die getrocknete leere Glaskugel wieder, um so das Gewicht des Chlorbleies zu erfahren, woraus man das des Bleioxyds berechnet.

Hat man eine trockne Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann die Analyse noch auf eine leichtere Weise ausgeführt werden. Man übergiefst die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man verdampft darauf bei sehr gelinder Wärme die überschüssige Chlorwasserstoffsäure, und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückläfst. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum fil-

trirt, mit Alkohol ausgesüfst, darauf getrocknet und gewogen. Die alkoholische Auflösung des Quecksilberchlorids vermischt man mit Wasser, dunstet den Alkohol bei sehr gelinder Wärme ab, und fällt dann das Quecksilber durch Zinnchlorür. — Wenn Bleioxyd und Quecksilberoxyd in einer Auflösung mit einer Säure verbunden sind, die sich durch Chlorwasserstoffsäure austreiben läfst, so kann diese Methode ebenfalls angewandt werden. Man versetzt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft diese völlig, und behandelt den Rückstand mit Alkohol.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd. — Es ist keine sichere Methode, um Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd von den Quecksilberoxyden, oder metallisches Wismuth und Cadmium vom Quecksilber genau zu trennen, bekannt. Da diese beiden Oxyde durch Zinnchlorür und phosphorichte Säure nicht reducirt werden, so könnte man auf diese Weise in der zu analysirenden Substanz das Quecksilberoxyd bestimmen. Phosphorichte Säure ist in diesen Fällen dem Zinnchlorür vorzuziehen, weil man aus der vom reducirten Quecksilber getrennten Flüssigkeit das Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und dann auf eine Weise bestimmen kann, die im Vorhergehenden angegeben ist.

Trennung der Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Das Quecksilber kann aus seinen Auflösungen, es mag nun darin als Oxyd, Oxydul oder Chlorquecksilber enthalten sein, vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, wenn auch die Auflösung sauer ist. Hierdurch kann man die Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie von den Erden und Alkalien, trennen, weil diese durch Schwe-

felwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung nicht gefällt werden können. In den Oxydulauflösungen entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Oxyd- und Chloridauflösungen hingegen bildet sich reines, schwarzes Schwefelquecksilber erst nach längerem Strömen des Schwefelwasserstoffgases; im Anfange entstehen Verbindungen des Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber von weifser Farbe, die durch mehr Schwefelwasserstoffgas vollständig in Schwefelquecksilber verwandelt werden. Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Oxyd oder Chlorid, und nicht auch Oxydul vorhanden war, so kann man wohl aus der Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers die Menge des Quecksilbers berechnen; es darf aber auch in diesem Falle nicht Eisenoxyd in der Auflösung vorhanden sein, denn dadurch wird bewirkt, dafs Schwefel sich mit dem Schwefelquecksilber ausscheidet. Das erhaltene Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme so lange getrocknet, bis es bei wiederholten Wägungen nichts an Gewicht verliert. Das Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, kann nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt werden, weil schon bei sehr gelinder Hitze ein Theil davon sich in Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel und in Quecksilber zersetzen kann. Da nun das regulinische Quecksilber schon bei sehr gelinder Hitze merklich flüchtig ist, so verliert der Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel beim Trocknen immer an Gewicht, wenn man auch dazu nur sehr gelinde Wärme anwendet.

Weifs man nicht mit völliger Sicherheit, dafs man durch Schwefelwasserstoffgas reines Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel erhalten hat, oder will man nicht aus dem Gewichte desselben die Menge des Quecksilbers bestimmen, so mufs das erhaltene Schwefelquecksilber-

silber noch ferner untersucht werden. Die beste Methode, welche man dann befolgen kann, ist folgende: Das Schwefelquecksilber wird auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papiere gesammelt und ausgesüfst; darauf bringt man es feucht mit dem Filtrum in eine ziemlich grofse Flasche, die zwar eine etwas weite Mündung haben mufs, aber doch mit einem gläsernen Stöpsel mufs verschlossen werden können. Hierin übergiefst man es mit nur wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dafs ungefähr die Flasche bis zum zwölften Theil ihres Volumens damit angefüllt ist. Alsdann leitet man einen langsamen Strom von Chlor durch die Flüssigkeit, wodurch nach und nach das Schwefelquecksilber vollständig zersetzt wird. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Chlor, und bildet damit Quecksilberchlorid, das von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein anderer Theil desselben aber ungelöst bleibt und sich erst dann gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere Zeit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen liefse. Man hört indessen mit der Chlorentwickelung auf, wenn der ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat; man nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es sorgfältig mit Wasser ab und setzt das Gefäfs einer sehr gelinden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor verschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, süfst diesen aus, und reducirt aus der filtrirten Auflösung das Quecksilber durch Zinnchlorür.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpetersäure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt worden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür ungenau wird. Man leitet dann durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, und behandelt das erhaltene Schwefelquecksilber auf die eben angeführte Weise.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten

kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen, ohne dafs durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels in der Kälte Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut, das auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch Chlor in Quecksilberchlorid zu verwandeln, und dieses durch Zinnchlorür zu reduciren, um die Menge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Quecksilber zu berechnen, giebt ein weniger genaues Resultat.

Bestimmung der Mengen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich enthalten, und sollen die Mengen von beiden bestimmt werden, so setzt man zu der Flüssigkeit, die aber, vorzüglich wenn sie sauer ist, mit vielem Wasser verdünnt werden mufs, Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür gefällt wird. Man filtrirt dieses auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei höchst gelinder Wärme so lange, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, wägt es und berechnet daraus die Menge des Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds. — Beim Fällen des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man mufs ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber mufs man die Anwendung der Wärme vermei-

den, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei regulinisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

XXVI. Rhodium.

Bestimmung des Rhodiums. — Das Rhodium, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach **Berzelius** (**Poggendorff's** Annal., Bd. XIII. pag. 454.), am besten auf die Weise bestimmt, dafs man die Auflösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschufs versetzt, die Flüssigkeit eintrocknet, und die trockne Masse in einem Platintiegel glüht. Nach Auflösung derselben bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches man auf ein Filtrum bringt, und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und dann mit Wasser wäscht; es wird mit dem Filtrum geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt, wodurch es sich leicht reduciren läfst. Das erhaltene Metall wird gewogen. Diese Reduction durch Wasserstoffgas kann auf dieselbe Weise wie die des Kobaltoxydes geschehen, welche pag. 95. beschrieben worden ist. Sie

wird so leicht bewirkt, dafs es kaum nothwendig ist, Wärme dabei anzuwenden.

Es ist schwer, das Rhodium in seinen Auflösungen von andern Metallen zu scheiden, da es durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig, sondern nur gröfstentheils gefällt wird. In der Natur kömmt es mit nur wenigen von den Substanzen, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, verbunden vor; es ist daher nicht nöthig, hier anzugeben, wie es von allen getrennt wird. — Das Rhodium findet sich nur in den Platinerzen; wie es von den Metallen derselben zu trennen ist, wird weiter unten beim Platin gezeigt werden.

Trennung des Rhodiums von mehreren andern Metallen. — Da das metallische Rhodium selbst in Königswasser unlöslich ist, so könnte man es durch einfache Säuren von andern Metallen trennen; doch in Legirungen ist das Rhodium sehr oft in einem solchen Zustande, dafs es selbst von einfachen Säuren zugleich mit den andern Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, dafs diese vollständig dadurch aufgelöst werden. Um es leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. pag. 452.), des zweifach schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmilzt. Das Rhodium wird darin beim Glühen unter Entwickelung von schweflichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam und erfordert, dafs der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt werde, damit der Ueberschufs von Säure nicht leicht fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt

ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist. Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heifsem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb. — So lange noch das Salz Farbe annimmt, mufs die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu grofse Mengen von zweifach schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den gröfsten Theil seiner freien Säure verloren zu haben scheint, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste mufs so oft umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farbenlosigkeit des Flusses überzeugt hat, dafs das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — Hierdurch kann man das Rhodium von Metallen, die mit ihm verbunden vorkommen und vom zweifach schwefelsauren Kali nicht angegriffen werden, trennen.

Trennung des Rhodiums vom Kupfer. — Ist in einer Auflösung Rhodium und Kupfer enthalten, so trennt man diese, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man giefst die Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Alsdann verschliefst man die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen; das Schwefelkupfer ist dann vollständig, und das Schwefelrhodium gröfstentheils gefällt. Die Flüssigkeit filtrirt man, und erhält noch aus ihr, durch Erwärmung und Abdampfung, Schwefelrhodium, welches zu den andern Schwefelmetallen hinzugefügt wird. Diese werden dann im noch feuchten Zustande im Platintiegel geröstet, so lange noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure; es färbt sich diese grün, indem sie basisch schwefelsaures Kupfer-

oxyd auflöst, während Rhodiumoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd. — In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch etwas Rhodium enthalten. Man erhält es, nachdem die Auflösung durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist, durch kohlensaures Natron auf die oben beschriebene Weise. Das erhaltene Rhodiumoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas und wägt das metallische Rhodium.

Trennung des Rhodiums vom Eisen. — Das Rhodium kann, aufser mit Kupfer, noch mit Eisen verbunden vorkommen, da man in neuern Zeiten das Rhodium in kleinen Mengen mit Stahl legirt hat. Vom Eisen trennt man es, nach Berzelius, auf folgende Weise: Aus der sauren Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas den gröfsten Theil des Rhodiums als Schwefelrhodium; dieses röstet man, und verwandelt es dadurch in Rhodiumoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert wird. Man fällt dieses durch Ammoniak, wäscht, glüht und wägt es. Das erhaltene Eisenoxyd enthält noch Rhodium, und zwar in solchem Zustande, dafs es mit dem Eisenoxyd von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Das Eisenoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas, und löst das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die zuletzt erwärmt werden mufs, auf. Es bleibt alsdann die geringe Menge des Rhodiums in einem noch nicht ausgemittelten Zustande zurück, doch verwandelt es sich beim Glühen an offner Luft in Rhodiumoxyd. Man zieht das Gewicht desselben von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet daraus die Menge des Eisens. — Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodium. Man erhält dies, wenn man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trocknifs abdampft, den Rückstand glüht und mit heifsem Wasser behandelt; es bleibt

dann Rhodiumoxyd ungelöst zurück. Die erhaltenen Mengen von Rhodiumoxyd werden vereinigt und mit Wasserstoffgas reducirt.

Trennung des Rhodiums von den alkalischen Metallen. — Ist Rhodium als Chlorid mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. pag. 439.), sehr leicht auf folgende Weise: Man bringt eine gewogene Menge der Chlormetalle in einen solchen Apparat, wie pag. 95. abgebildet ist, und erhitzt sie, während man so lange Wasserstoffgas darüber leitet, bis sich keine weifse Nebel mehr bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats, wo das Wasserstoffgas ausströmt, gehalten wird. Man wägt darauf die Glaskugel, in welcher das zu untersuchende Salz gelegen hat, löst dies in Wasser auf, filtrirt das reducirte Rhodium, trocknet es, glüht es in einem Strome von Wasserstoffgas und wägt es. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche das alkalische Chlormetall aufgelöst enthält, wird bis zur Trocknifs verdunstet, erhitzt und gewogen.

XXVII. Palladium.

Bestimmung des Palladiums. — Das Palladium kann aus seinen Auflösungen, nach Wollaston, am besten durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid gefällt werden. Ist in der Auflösung nur wenig Palladium enthalten, so zeigt sich die Fällung durch Quecksilbercyanid nicht sogleich; die Flüssigkeit trübt sich erst nach einer Weile, und giebt einen hellgelben, nach dem Trocknen graugelb werdenden Niederschlag. Dieser wird geglüht; es bleibt metallisches Palladium zurück, dessen Menge bestimmt wird. Beim Glühen läuft zwar das Palladium blau an, doch erhält es dadurch keine wahrnehmbare Gewichtszunahme. — Es ist hierbei nöthig, dafs man die

Auflösung, wenn sie sauer ist, durch kohlensaures Natron neutralisirt.

Wenn Palladium durch Quecksilbercyanid aus einer Auflösung gefällt werden soll, die Alkohol enthält, so ist es nöthig, sich vorher davon zu überzeugen, dafs aufser Palladium keine anderen Metalle darin enthalten sind. Denn durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid erhält man in Auflösungen einiger anderer Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., wenn dieselben Alkohol enthalten, und damit längere Zeit in Berührung gewesen und erwärmt worden sind, Niederschläge, die einige Aehnlichkeit mit dem Niederschlag des Cyanpalladiums haben, und die man für dasselbe halten kann.

Trennung des Palladiums vom Eisen und andern Metallen. — Das Palladium läfst sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es vom Eisen und andern Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das gebildete Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palladiumoxyd umgeändert, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das geglüht wird.

Trennung des Palladiums vom Kupfer. — Theils durch Schwefelwasserstoffgas, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, kann man das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kömmt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. pag. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich

in basisch schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trocknifs verdunstet; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es und wägt es; es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indessen den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat. — Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (pag. 156.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft, und braucht nicht in Wasserstoffgas geglüht zu werden.

XXVIII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen andern Metalloxyden, von

denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen: Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu, so dafs die Flüssigkeit ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kömmt. Es werden hierdurch in Alkohol unlösliche Doppelsalze von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt und ganz vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Will man in dem gebildeten Doppelsalze das Iridium bestimmen, und ist dies durch Chlorkalium gefällt worden, so behandelt man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid geschieht (pag. 156.). Ist das Doppelsalz durch Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas.

Trennung des Iridiums von andern Metallen. — Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelungsstufen des Iridiums, die den Oxydationsgraden desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig denen, welche man vom Platin, Palladium und Rhodium erhält. Sie werden beim Trocknen nicht sauer. Man kann durch Schwefelwasserstoffgas leicht Iridium von Substanzen trennen, die in einer sauren Auflösung nicht dadurch gefällt werden. Das gebildete Schwefeliridium löst sich in kalter Salpetersäure ohne Rückhalt auf, und kann aus dieser Auflösung, wenn sie concentrirt ist, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, oder Chlorwasserstoff-Ammoniak und Alkohol gefällt werden.

Da sich Schwefeliridium auch in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so könnte es dadurch von mehreren Metalloxyden getrennt werden, deren Schwefelverbindungen darin unlöslich sind. Aus einer solchen Auflösung durch eine Säure gefällt, ist das Schwefeliridium, nach Berzelius, bis zu einem gewissen Grade mit rothbrauner Farbe im Wasser löslich, so dafs das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, stark gefärbt wird. Ein grofser Ueberschufs an Säure hindert indessen die Löslichkeit des Iridiums, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in dem Maafse, als die Säure concentrirter wird, das Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Eine kleine Quantität von Salpetersäure in der Flüssigkeit oxydirt beim Verdunsten das Schwefeliridium dann zu schwefelsaurem Iridiumoxyd.

XXIX. Osmium.

Bestimmung des Osmiums. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. — Befindet es sich in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und kann diese durch Königswasser vollständig aufgelöst werden, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, die mit einer Vorlage versehen ist; wird darauf die Säure sorgfältig abdestillirt, während die Vorlage abgekühlt wird, so ist nach der Operation die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten. Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. pag. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, dafs die Säure noch etwas vorwaltet. Man giefst die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft wer-

werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaafs vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läfst sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dafs sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läfst Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses schwarzes Pulver zurückbleibt, welches zwar nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben. — In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trocknifs abzudunsten und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak

zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorwasserstoff-Ammoniak als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Trennung des Osmiums von andern Metallen, besonders vom Iridium. — Durch die Flüchtigkeit seines Oxydes kann das Osmium sehr leicht von den andern Metallen, mit denen es verbunden vorkömmt, bei der Auflösung getrennt werden, ausgenommen von dem Iridium, mit welchem es eine eigne natürliche Legirung bildet. Diese beiden Metalle halten mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern mufs.

Die höchst schwierige Analyse dieser Verbindung geschieht am besten nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. pag. 464.). Man mufs zuerst damit anfangen, sie zu pulvern. Sie bildet mehr oder weniger grofse Körnchen, die sehr hart sind und viele Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstofsen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läfst. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so grofs, dafs, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstöfst sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, dafs sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läfst. Wenn sie einmal zerstofsen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird. Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man giefst die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher

wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, dafs die Gasentwickelung nicht zu heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollem Weifsgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läfst man die Retorte erkalten. Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so dafs sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen mufs. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer Portion Osmium enthält. Man mufs hierbei das Klare von dem Ungelösten deshalb absondern, um das Aufstofsen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht eine Portion der Iridiumauflösung in die Vorlage getrieben werden kann. Man darf die alkalische Lösung nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise desoxydirt wird; es wird dann das Papier durch Iridiumoxydul grün gefärbt, und die Lösung geht ungemein schwer durch's Filtrum. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieses Metall in sein flüchtiges Oxyd verwandle. — Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt und zur Verjagung der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure einge-

trocknet. Die trockne Salzmasse vermischt man gut mit kohlensaurem Natron, erhitzt sie in einer Retorte auf die vorige Weise, und fängt das etwa entweichende Osmiumoxyd auf; hierauf löst man das Salz im Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali auf die Weise auszieht, wie dies oben, pag. 153., gezeigt worden ist.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch eine Portion Osmium zurück, welche ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es hiervon trennen, wenn man beide mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offner Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumoxyd verspürt. Man mufs dabei das Iridium mehrere Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weifsgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr. — Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengiefst, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schüppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch

eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt nnd unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, dafs sie nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so dafs alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung giefst man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären mufs. Das Aufgelöste wird abgegossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und giefst dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden. — Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe

noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich, beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weifses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

XXX. Platin.

Bestimmung des Platins. — Aus seinen Auflösungen kann das Platin regulinisch durch sehr viele reducirende Substanzen niedergeschlagen werden. Am besten geschieht dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig, es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt so viel Alkohol hinzu, dafs das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak sich vollkommen niederschlägt. Dieses süfst man mit Spiritus aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlags kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt sein kann. Man glüht es daher,

wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird. Beim Glühen des Doppelsalzes mufs man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Am besten ist es, das Glühen in einer kleinen gewogenen Retorte vorzunehmen, deren Hals ausgezogen wird, wenn man das Doppelsalz hineingeschüttet und durch eine zweite Wägung die genommene Menge der Verbindung bestimmt hat. Man mufs indessen hierbei den Hals nicht zu einer zu feinen Röhre ausziehen, weil das sublimirende Chlorwasserstoff-Ammoniak diese verstopfen könnte, und so eine Explosion verursachen würde. Beim Erhitzen der Retorte darf im Anfange nur eine schwache Hitze gegeben werden, die man nur allmälig bis zum Glühen verstärkt. Mit einer kleinen Spirituslampe mufs man während des Glühens der Retorte das sublimirte Chlorwasserstoff-Ammoniak, so viel wie möglich, aus dem Halse der Retorte fortzutreiben suchen. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals ab, bespült ihn mit Wasser, trocknet ihn und wägt ihn mit der Retorte.

Vollständiger noch als durch Chlorwasserstoff-Ammoniak kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man so viel starken Alkohol, dafs der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 Procent vom Volum beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wäfsrige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüfst, der ungefähr 60 Procent dem Volumen nach Alkoholgehalt enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wäfsrigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es läfst sich dieser Niederschlag leichter ohne Verlust glühen; er wird dadurch in eine Mengung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Was-

ser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen. — Die Reduction kann auch noch besser durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie der ist, welcher zur Reduction des Kaliumrhodiumchlorids gebraucht wird (pag. 156.), geschehen.

Trennung des Platins von mehreren andern Metallen. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak oder mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sind, wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer andern Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbindung gefällt wird, so kann es von dem geglühten reducirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine dieser Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung niedergefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durch bloſses Wasser, oder wenn ein Theil desselben sich in Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen. — Wenn man, um das Platin von diesen Metallen zu trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so süſst man dasselbe auf die oben angeführte Methode so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das indessen an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man könnte es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen. Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und

setzt einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so löst sich das gebildete Schwefelplatin im Ueberschufs des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschufs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und es so von andern Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern Metallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, dafs man die Verbindung mit Salpetersäure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich theilweise mit darin auflöst.

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkömmt, ist mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. pag. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annal., Bd. X. p. 315.) darin entdeckten Flitter-

chen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit dem Magnete aus, und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dafs man sie nicht zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heifsen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten müssen; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannte Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersten Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weifse Flitterchen, die so zart und leicht sind, dafs sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn gröfsere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dafs man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre

relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch, dafs man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu grofse Quantität nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indefs mufs man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröfsere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, aufser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht blofs vom Chlor her, sondern auch von den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, mufs es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumoxyd, wovon dann bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit Ammoniak, oder, wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch mufs die

Säure etwas in Ueberschufs bleiben. Durch diese Sättigung wird beabsichtigt, dafs das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch den Einflufs der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung mufs in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugepfropft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, hat Berzelius gefunden, dafs dies Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält. Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, dafs es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung mufs dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese von Palladiumoxyd her, das man dann auflösen mufs. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dgl., welche

man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdiefs ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier gehen will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, dafs man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man mufs folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kömmt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht, und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und

höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekömmt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig, die Fällung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlags in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dafs man dasselbe besonders verbrennen mufs, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium

(pag. 153.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Fluſs noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läſst sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschuſs, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt, und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt gieſst man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge vom Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse

bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man mufs sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlorwasserstoff-Ammoniaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann mufs man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren, und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man giefst diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschliefst alsdann die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssig-

sigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, giefst man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflige Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indefs den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indefs ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit reiner Kaliauflösung, oder, nach einem Zusatz von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer ausziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äufserst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, dafs sie nicht gewogen werden kann.

Bevor Berzelius mit dem Kaliumpalladiumchlorid bekannt geworden war, versuchte er, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein er fand, dafs man dadurch, aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung, einen grünlichen Niederschlag bekömmt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Er wufste nun keinen andern Ausweg, als dafs er die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trocknifs brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist. Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurden, werden mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium, wie das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser

behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläſst.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisen, in Form des Chlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, daſs sie mit dem Eisenoxyde von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äuſserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitirt. In einem bedeckten Gefäſse giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offner Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewicht des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den

Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indefs durch eine mäfsige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gram. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

XXXI. Gold.

Bestimmung des Goldes und des Goldoxyds. — Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weise mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet dazu eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür an. Gewöhnlich wird dazu die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genommen; es wird dadurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt. Enthält die Auflösung blofs Goldchlorid, so mufs zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Eisenoxydulauflösung nicht Eisenoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem reducirten Golde gefällt wird, sondern in der freien Säure aufgelöst bleibt. Das Gold wird durch die Eisenoxydulauflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, das Ganze nach dem Zusatz des Eisenoxydulsalzes an einem mäfsig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen.

Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele seiner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so mufs man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, denn das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diesem Falle ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung beinahe bis zur Trocknifs, oder vielmehr so weit abzudampfen, bis alle Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor anfängt sich zu entwickeln. Man kann auch allmälig Chlorwasserstoffsäure zur Flüssigkeit setzen, während man sie durch längeres Erhitzen concentrirt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure gleichfalls zerstört, weil Chlor dadurch gebildet wird; jedoch erfordert die Zerstörung der Salpetersäure auf diese Weise viel längere Zeit. Die Auflösung wird dann mit Wasser verdünnt, und mit einer hinlänglichen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Hat man die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, so mufs man aufser Wasser auch freie Chlorwasserstoffsäure zur abgedampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdampfen der Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefelsauren Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden, so schadet dies nicht; es ist dies immer der Fall, wenn man die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor anfängt sich zu entwickeln und Goldchlorür gebildet wird.

Das Gold kann auch aus seinen Auflösungen reducirt werden, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt. Diese Methode, das Gold niederzuschlagen, ist indessen nicht so gut, wie die so eben angeführte. Die Auflösung darf dabei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der gebildete Niederschlag mufs stärker geglüht werden, damit alles Quecksilber daraus verjagt wird.

In sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil der Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction des Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von rei-

ner Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam, aber vollständig reducirt. Die Goldauflösung mufs mit der Oxalsäure ziemlich lange warm, ungefähr 24 bis 48 Stunden, digerirt werden. Während der Reduction des Goldes findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt, weshalb man Sorge tragen mufs, dafs nichts von der Flüssigkeit durch Sprützen verloren geht. Es wird hierdurch das Gold mehr in feinen gelben Lamellen reducirt, die sich bei kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefäfses ansetzen; es scheidet sich das Gold in diesem Falle nicht als Pulver aus, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul. — Will man ein oxalsaures Salz zur Reduction des Goldes anwenden, so kann man nur ein solches nehmen, dessen Base mit der Chlorwasserstoffsäure ein im Wasser lösliches Chlormetall, und auch, wenn Salpetersäure zugegen ist, mit der Salpetersäure eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Die Auflösung mufs übrigens hinreichend freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, um das oxalsaure Salz zersetzen zu können. Ist zu viel Salpetersäure in der Auflösung, so kann ebenfalls, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, das Königswasser etwas reducirtes Gold wieder auflösen; man mufs daher auf dieselbe Weise, wie es vorher beschrieben ist, die Salpetersäure vertreiben.

Das Gold kann noch durch viele andere Substanzen regulinisch niedergeschlagen werden, doch scheinen die so eben erwähnten hierzu die vorzüglichsten zu sein.

Wenn in einer Auflösung blofs Gold und kein anderes Metall enthalten ist, so könnte man wohl die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen und die trockne Masse glühen, wobei metallisches Gold allein zurückbleiben würde, wenn sonst keine feuerbeständige Substanzen in der Auflösung zugegen sind. Indessen dann ist das Gold auf der ganzen Oberfläche des Gefäfses ausgebreitet, läfst sich schwer von den Wänden des Gefäfses trennen, und kann daher schwerer gesammelt werden, als wenn es

durch eine reducirende Substanz, wie Oxalsäure oder ein Eisenoxydulsalz, niedergeschlagen worden ist.

Trennung des Goldes und des Goldoxyds von andern Metallen und Metalloxyden. — Will man Gold von andern Metallen scheiden, so bedient man sich dazu mehrerer Methoden. Ist das Gold als Oxyd oder Chlorid in Auflösungen enthalten, so kann man es in denselben von sehr vielen Metalloxyden auf die Weise trennen, dafs man es aus den Auflösungen, nachdem dieselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder durch Oxalsäure fällt; die Oxyde der meisten Metalloxyde, von denen im Vorhergehenden die Rede war, werden durch diese Reagentien nicht gefällt. In den meisten Fällen ist bei solchen Trennungen die Reduction des Goldes vermittelst Oxalsäure der durch schwefelsaures Eisenoxydul vorzuziehen, da in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die Oxyde der andern Metalle schwerer bestimmt werden können, wenn in derselben grofse Mengen von aufgelöstem Eisen enthalten sind, und sie von diesem erst getrennt werden müssen. Wenn das Gold vermittelst Oxalsäure von andern Metallen aus Auflösungen getrennt werden soll, so mufs man nicht vergessen, zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Sehr viele Metalloxyde bilden mit der Oxalsäure im Wasser unlösliche oder sehr schwerlösliche Verbindungen, welche aber in einer gehörigen, nicht zu geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Substanzen, welche mit dem Golde oder dem Goldoxyd verbunden waren, nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind. Auf diese Weise kann man das Gold vom Kupfer, Uran, Wismuth, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan, oder den Oxyden derselben, so wie von Erden und Alkalien trennen. Diese Methode kann

nicht angewandt werden, wenn Silber oder grofse Mengen von Blei vom Golde getrennt werden sollen, da deren Chlorverbindungen in sauren Auflösungen theils unlöslich, theils sehr schwer löslich sind. Es ist auch nicht rathsam, das Gold vermittelst Oxalsäure in Auflösungen vom Platin zu trennen, obgleich letzteres durch Oxalsäure nicht wie das Gold in Auflösungen regulinisch gefällt wird.

Man kann aus einer Auflösung das Gold vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren verdünnten Auflösung fällen, und es dadurch von den Substanzen trennen, die aus der sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Man mufs das Gas nicht durch die Auflösung strömen lassen, wenn dieselbe warm ist; auch mufs das gebildete schwarze Schwefelgold sehr bald filtrirt werden, weil sich durch längeres Stehen der Schwefel des Schwefelgoldes zu Schwefelsäure oxydirt, die in der Flüssigkeit bleibt, während sich metallisches Gold ausscheidet. Das Schwefelgold glüht man nach dem Trocknen in einem Platintiegel, wodurch der Schwefel sich verflüchtigt und das Gold zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt. Auf diese Weise kann in Auflösungen das Gold von Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Mangan, den Erden und Alkalien getrennt werden.

Da das Schwefelgold in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so kann durch dieses Reagens das Gold in Auflösungen nicht nur von den meisten der so eben genannten Substanzen getrennt werden, sondern auch von mehreren Metallen, welche in sauer gemachten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber im Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht auflöslich sind, wie Kupfer, Wismuth, Cadmium und auch Blei. Die Auflösung wird zu dem Ende, nachdem sie, wenn sie verdünnt war, concentrirt worden ist, durch Ammoniak übersättigt, und zu dem entstandenen Niederschlag ein hinlänglich grofser Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-

Ammoniak gesetzt. Man läfst das Ganze darauf bedeckt stehen, bis das gebildete Schwefelgold vollständig aufgelöst worden ist. Die ungelösten Schwefelmetalle werden abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Aus der Auflösung wird darauf das Schwefelgold durch Uebersättigung vermittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt; es wird getrocknet und geglüht. Das zurückbleibende metallische Gold wird seinem Gewichte nach bestimmt. — Die Metalle der im Schwefelwasserstoff-Ammoniak ungelösten Schwefelmetalle trennt man nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Da das Gold von einfachen Säuren nicht aufgelöst wird, so könnte man sich der verdünnten reinen Salpetersäure, und in manchen Fällen der Chlorwasserstoffsäure bedienen, um in Legirungen das Gold von andern Metallen zu trennen, da die meisten derselben in Salpetersäure, und einige auch in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. Man darf zur Auflösung keine zu starke Salpetersäure kochend anwenden, weil sonst durch die entstehende salpetrichte Säure eine höchst geringe Spur von Gold aufgelöst werden könnte. — Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dafs es mehrere Metalle giebt, wie Silber und Blei, die für sich allein, oder auch mit andern Metallen verbunden, mit Leichtigkeit von der Salpetersäure aufgelöst, in ihren Legirungen mit Gold aber schwer von dieser Säure angegriffen werden, besonders wenn eine beträchtliche Menge Gold mit ihnen verbunden ist, und sie nicht zu dünnen Blechen ausgewalzt worden sind. Es ist daher besser, eine goldhaltige Legirung, wenn sie quantitativ analysirt werden soll, und die nicht viel Silber oder Blei enthält, in Königswasser aufzulösen, aus dieser Lösung die Salpetersäure entweder durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Abdampfen zu vertreiben, und dann das Gold zu fällen, was, wie schon oben angeführt wurde, in diesen Fällen am besten durch Oxalsäure geschieht.

Trennung des Goldes vom Platin. — Gold und Platin können nur auf die Weise getrennt werden, dafs man ihre Auflösung in Königswasser concentrirt, dann mit so viel Alkohol versetzt, dafs die Flüssigkeit ungefähr einen Alkokolgehalt von 60 Procent ihres Volumens erhält, und zu derselben eine concentrirte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder besser von Chlorkalium hinzufügt. Es wird dadurch das Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Chlorkalium mit Platinchlorid gefällt, während die entsprechenden Doppelverbindungen des Goldchlorids aufgelöst bleiben. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüfst, zu welchem eine geringe Menge einer concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Chlorkalium hinzugesetzt worden ist. Man bestimmt in demselben die Menge des Platins auf die Art, wie es oben, pag. 167., gezeigt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem der gröfste Theil des Alkohols aus derselben durch gelindes Erwärmen vertrieben worden ist, das Gold vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder besser durch Oxalsäure gefällt. — Auf dieselbe Weise könnte auch Iridium vom Golde getrennt werden.

Trennung des Goldes vom Silber. — Die Trennung dieser beiden Metalle, welche für technische Zwecke sehr wichtig ist, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Sie geschieht gewöhnlich auf die Art, dafs man die Legirung beider Metalle, deren Verhältnifs der Bestandtheile man durch das Probieren auf dem Probiersteine ungefähr ermittelt, mit einer genau gewogenen Menge von reinem Silber zusammenschmilzt. Die Menge des in der Legirung enthaltenen Silbers mit dem, das hinzugesetzt worden ist, mufs in der zusammengeschmolzenen Masse ungefähr 3 bis $3\frac{1}{2}$ mal so viel betragen, wie die des Goldes. Das Zusammenschmelzen geschieht auf der Kapelle in einem Probierofen, nachdem

man noch 3 bis 4 mal so viel reines Blei, als die Masse wiegt, hinzugesetzt hat, weil die Hitze des Probierofens nicht hinreichend grofs ist, um das Silber mit dem Golde vollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf das Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe Temperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit dem gebildeten Bleioxyd in die Masse der Kapelle eingesogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird darauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu einer Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen worden ist, wird sie in einem Kolben mit verdünnter reiner Salpetersäure behandelt und mäfsig erwärmt. Es wird hierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold ungelöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, giefst man sie ab, giefst eine stärkere reine Salpetersäure auf den Rückstand, kocht denselben damit, giefst die Säure ab, spült den Rückstand mit destillirtem Wasser einige Mal ab, und wiederholt dieses Abspülen, bis kein Niederschlag von Chlorsilber in dem Abspülwasser mehr entsteht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Der Silbergehalt findet sich dann durch den Verlust. — Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dafs die Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei. Man mufs zur Analyse nicht mehr als ungefähr einen halben Gramm anwenden, weil bei gröfseren Mengen das Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des Silbers beträchtlich ist. Denn nur in diesem Falle kann das Silber vom Golde durch blofse Salpetersäure nicht getrennt werden. Ist hingegen in einer zu untersuchen-

den Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil als der des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet worden ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so verfährt man auf die Weise am besten, dafs man die Legirung zu einem Bleche ausplattet, und, nachdem dasselbe gewogen worden ist, mit Königswasser übergiefst und das Ganze längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, erwärmt dieselbe, und nachdem sich das Chlorsilber vollständig gesenkt hat, wird dasselbe filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt worden ist; man fällt darauf das Gold durch Oxalsäure, und bestimmt dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die in derselben aufgelösten Oxyde, deren Metalle mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil angewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers bedeutender ist, das heifst, wenn sie mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behan-

delt man eine solche Legirung selbst in Blechen, die sehr fein ausgeplattet worden sind, mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dafs er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen mufs man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen statt finden, deren Silbergehalt sehr grofs, deren Goldgehalt hingegen nur gering ist, das heifst, in welchen letzterer nur ungefähr 20 Procent beträgt. Man plattet in diesen Fällen die Legirung aus, ohne das Blech zu einer Rolle zu biegen, übergiefst dasselbe, nach der Wägung, mit Salpetersäure, und sucht nach Einwirkung derselben, welche durch Hitze unterstützt werden mufs, das rückständige Gold durch einen Glasstab zu zertheilen, damit man sicher sein kann, dafs alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur in technischer Hinsicht angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen werden kann. Man filtrirt darauf das zertheilte, durch die Säure unaufgelöst gebliebene Gold, süfst es gut aus, glüht es nach dem Trocknen, und bestimmt sein Gewicht. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold in Königswasser aufzulösen, um bei der Auflösung zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält. — Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die aufgelösten Metalloxyde bestimmen, deren Metalle in der Legirung enthalten waren. Hat man sich indessen bei der Auflösung des Goldes in Königswasser überzeugt, dafs dasselbe noch Silber enthält, so kann diese Auflösung mit der vom Golde

abfiltrirten Flüssigkeit vermischt werden, wodurch das Silber als Chlorsilber gefällt wird. Man filtrirt dasselbe, reducirt aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gold, und verfährt dann überhaupt so, als wenn die Legirung mit Königswasser auf die vorher beschriebene Weise behandelt worden wäre.

Enthält indessen eine Legirung mehr als 15 Procent, aber weniger als 80 Procent Silber, so kann bei wissenschaftlichen Untersuchungen weder die eine noch die andere Methode angewandt werden. Man kann dann nicht die Analyse auf die Weise anstellen, wie man sie zu machen pflegt, wenn eine solche Legirung zu einem blofs technischen Zweck untersucht wird. Die oben, pag. 186., beschriebene Methode giebt Resultate, die nur nach gehöriger Uebung genügend sind, sonst oft aber so unsicher werden, dafs sie selbst für einen technischen Zweck bisweilen zu ungenau sind. Will man sehr genau eine Goldverbindung untersuchen, welche ungefähr zwischen 15 bis 80 Procent Silber enthält, so ist die Methode, es mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers zusammenzuschmelzen, und die geschmolzene Masse mit reiner Salpetersäure zu behandeln, nicht anzurathen. Es kann dies schwer auf die Weise geschehen, dafs man die Legirung mit dem Silber in einem kleinen Tiegel in einem Ofen schmilzt; denn hierbei setzen sich oft sehr kleine Kügelchen der geschmolzenen Masse an die Wände des Tiegels an, welche schwer vollständig gesammelt werden können. Man kann ferner nicht die zusammengeschmolzene Legirung durch Befeilen von allen Spuren der Tiegelmasse reinigen, da es durchaus nothwendig ist, die ganze Masse der zusammengeschmolzenen Metalle zur Analyse anzuwenden, weil diese nicht an allen Theilen gleichförmig, sondern an den verschiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kapelle in der Muffel eines Probierofens geschehen, weil dazu die

Hitze desselben nicht hinreicht. Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie nachher durch bloſse Salpetersäure behandelt werden könnte. Am besten paſst dazu reines Blei, das man durch Glühen des käuflichen Bleizuckers sich verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zusammenschmilzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne daſs sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, mit reiner Salpetersäure vollständig zerlegen läſst. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden muſs, um bei der Auflösung zu sehen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so kann, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt worden ist, mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, von welchem dasselbe zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber schwer getrennt werden kann. Es ist daher zweckmäſsiger, aus der Flüssigkeit das Silberoxyd nicht durch freie Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine Auflösung von Chlorblei zu fällen. — Hat sich bei der Auflösung des Goldes eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst einer Auflösung von Chlorblei gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes in Königswasser eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäſsiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxy-

dulauflösung. Da man indessen nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder andern Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau finden zu können, ist es zweckmäfsig, einen andern Theil der Legirung nach einer andern Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der gröfsten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile hinlänglich genau bestimmen kann. Man plattet die Legirung zu einem sehr dünnen Bleche aus, und behandelt eine gewogene Menge davon mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure aufgehört hat, selbst wenn auch das Ganze stark erwärmt worden ist, giefst man die Flüssigkeit ab, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die ammoniakalische Auflösung giefst man zu der frühern Auflösung in Königswasser, wodurch in ersterer, wenn sie sauer wird, das Chlorsilber gefällt wird; das rückständige Blech hingegen behandelt man von neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung aufgelöst worden ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt worden sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dafs die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold vermittelst Oxalsäure und bestimmt in der vom Golde ge-

getrennten Auflösung die kleinen Mengen der andern Metalloxyde.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb sie nur angewandt wird, wenn in einer Legirung aufser Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Durch die durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig davon abgeschieden, weshalb es anzurathen ist, einen andern Theil der Legirung auf die vorher beschriebene Methode vermittelst Zusammenschmelzen mit Blei und Behandlung der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, dafs man die gewogene Legirung auf der Kapelle in einem Probierofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmilzt, und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet.

Enthält eine zu untersuchende Legirung aufser Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche blofs aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probieren auf dem Probierstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, dafs die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3 bis 4 mal so viel, wie die des Goldes, beträgt. Man schmilzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probierofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem

das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergiebt. Das Gold wird vom Silber auf die oben, pag. 186., beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung nach Abzug des hinzugesetzten Silbers durch den Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie nicht bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen mufs, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.

XXXII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben mit andern Metallen auf die Weise quantitativ bestimmt, dafs man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man hingegen Zinn in einer Auflösung als Zinnoxydul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch etwas Zinnoxyd aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxyd wird darauf filtrirt, und nach dem Glühen gewogen. Auf

dieselbe Weise verfährt man, wenn in der Auflösung Zinnoxyd enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxyd. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxyds enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird, und in kalter Salpetersäure zum Theil auflöslich ist, so erhält man doch durch's Kochen mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxyds, die in Salpetersäure unauflöslich ist.

Enthält eine Auflösung aufser Zinnoxydul oder Zinnoxyd keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so thut man gut, dieselbe nach Behandlung mit einem Ueberschufs von Salpetersäure bis zur Trocknifs abzudampfen und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel zu glühen. Es bleibt dann nach dem Glühen reines Zinnoxyd zurück, weil von demselben durch's Glühen die Säuren verjagt werden können, wenn dieselben im freien Zustande flüchtig sind. Auch Schwefelsäure wird vollständig durch's Glühen vom Zinnoxyd verjagt; doch ist es anzurathen, auf das im Platintiegel geglühte Zinnoxyd nach dem Wägen ein kleines Stückchen von trocknem kohlensauren Ammoniak zu legen, dann den Tiegel noch einmal stark zu glühen, und wiederum zu wägen. Durch dieses Mittel werden die letzten Spuren von Schwefelsäure oder von einer andern flüchtigen Säure vom Zinnoxyde vollständig verjagt.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus Oxydulauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydauflösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxyde entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, welches dem Zinnoxydule entspricht. Wenn Zinnoxyd

aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas Schwefelzinn aufgelöst erhalten, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Auflösung so lange bei sehr mäſsiger Wärme digerirt wird, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War in der Auflösung nur Zinnoxydul enthalten, so wird aus derselben nach Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas das Schwefelzinn schneller gefällt; es muſs filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzinn könnte zwar auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und nach dem Trocknen aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxyds oder des Zinnoxyduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnet werden; wenn man indessen nicht weiſs, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mengungen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen. Die beste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist wohl folgende: Das ausgesüſste Schwefelzinn wird nach dem Trocknen, oder auch noch feucht mit dem Filtrum in ein geräumiges Becherglas, oder noch besser, in eine Flasche mit weiter Mündung, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, gebracht. Nach und nach gieſst man mit gehöriger Vorsicht rauchende Salpetersäure darauf, wobei man darauf sehen muſs, daſs durch die heftige Einwirkung derselben nichts durch Sprützen verloren geht. Das Zinn wird auf diese Weise in unlösliches Zinnoxyd, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man könnte nun das Zinnoxyd abfiltriren, glühen und wägen; weit besser ist es indessen, in einem Platingefäſs erst die überschüssige Salpetersäure, und dann, bei einer strengeren Hitze, auch die gebildete Schwefelsäure abzurauchen. Das zurückbleibende Zinnoxyd wird darauf in einem Platintiegel geglüht, worauf reines Zinnoxyd zu-

rückbleibt, aus dessen Menge man die des Zinnes berechnet. Es ist nothwendig, nach dem ersten Glühen und Wägen des Zinnoxyds dasselbe mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise zu behandeln, wie es oben angeführt wurde. Obgleich diese Methode umständlich ist, so ist sie doch der vorzuziehen, nach welcher man das erhaltene Schwefelzinn stark beim Zutritt der Luft glüht, um es auf diese Weise in Zinnoxyd zu verwandeln. Die vollständige Verwandlung geschieht schwer und langsam, wenn die Menge des angewandten Schwefelzinnes nur einigermaſsen bedeutend ist. Ist diese indessen nur gering, so kann man mit vielem Vortheile diese Methode anwenden.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, daſs es in Säuren unlöslich ist. Dasselbe ist der Fall, wenn künstlich bereitetes Zinnoxyd geglüht worden ist. Will man die geringe Menge fremden Beimengungen in natürlich vorkommendem Zinnoxyde quantitativ bestimmen, so muſs man dasselbe im fein geschlämmten Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Es wird dabei Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali entwickelt, weshalb die Erhitzung allmälig geschehen muſs. Es sind hierbei dieselben Vorsichtsmaaſsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder kieselsaurer Verbindungen mit kohlensauren Alkalien, welche weiter unten umständlich werden beschrieben werden, weſshalb sie hier nicht angeführt werden sollen. — Nach dem Zusammenschmelzen mit dem Alkali ist das Zinnoxyd durch Säuren löslich. In dieser Auflösung bestimmt man, auſser dem Zinnoxyde, die mit demselben verbunden gewesenen fremden Beimengungen.

Trennung des Zinnes von andern Metallen. — Die Trennung des Zinnes von andern Metallen ist mit nicht vielen Schwierigkeiten verbunden. Ist regulinisches

Zinn mit andern Metallen verbunden, so wird die Metalllegirung mit Salpetersäure gekocht. Alle Metalle, von denen bisher geredet worden ist, einige sogenannte edle Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., ausgenommen, werden durch die Salpetersäure oxydirt, und ihre Oxyde lösen sich, das Zinnoxyd ausgenommen, darin auf. Es ist dann am besten, die salpetersaure Auflösung mit dem ungelösten Zinnoxyde abzudampfen, bis der gröfste Theil der überschüssigen Salpetersäure verjagt worden ist; man setzt dann Wasser hinzu, und filtrirt die aufgelösten salpetersauren Oxyde vom Zinnoxyde ab, dessen Menge auf die oben angeführte Weise bestimmt wird. In der filtrirten Flüssigkeit werden die aufgelösten Oxyde nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angeführt worden sind. War Wismuth in der Legirung enthalten, so ist es wohl gut, dem Aussüfsungswasser etwas Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das Zinnoxyd nicht mit basischem Wismuthoxydsalze verunreinigt werde. — Auf diese Weise trennt man das Zinn in metallischen Verbindungen vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan.

Wenn Platin und Gold in der Legirung enthalten sind, so würde vielleicht eine gute Methode, diese vom Zinne zu trennen, die sein, die Legirung in einem Apparat, wie der ist, welcher pag. 88. beschrieben worden ist, mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlorid entstehen, das sich verflüchtigt und dessen Dämpfe vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt werden. Man weifs indessen noch nicht aus Erfahrung, ob diese Methode genaue Resultate giebt.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, den

Erden und den Alkalien. — Alle diese Substanzen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, können, aufser vermittelst Salpetersäure, von den Oxyden des Zinnes auch durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Es ist in den meisten Fällen dann am besten, die Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Sind die Verbindungen dieser Oxyde mit den Zinnoxyden im festen Zustande, so mufs man suchen, sie durch Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Sind sie in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich, so werden sie in vielen Fällen im gepulverten Zustande durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, gelöst. Die Auflösung kann dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, und die Zinnoxyde aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Ist aber die Verbindung auch in Schwefelsäure unlöslich, so mufs man sie mit der drei- bis vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron glühen. Die geglühte Masse kann dann durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Von diesen Oxyden, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, kann man die Oxyde des Zinnes dadurch trennen, dafs man die concentrirte Auflösung zuerst mit Ammoniak übersättigt, und dann mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt; hierdurch werden nur die Schwefelverbindungen des Zinnes aufgelöst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Das Schwefelzinn, im Maximum von Schwefel, das dem Oxyde entspricht, ist weit leichter in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich, als das dem Oxydule entsprechende. Letzteres würde vielleicht darin unlöslich sein, wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak

ganz frei von allem überschüssigen Schwefel erhalten werden könnte. Man mufs, am besten in einem, mit einem Pfropfen nicht ganz verschlossenen Kolben, das Ganze bei sehr gelinder Wärme digeriren, wodurch die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslichen Schwefelmetalle sich besser absondern und die Auflösung des Schwefelzinnes leichter erfolgt. War in der Auflösung Zinnoxydul, so setzt man zu dem angewandten Schwefelwasserstoff-Ammoniak etwas gepulverten Schwefel, wodurch dann die höchste Schwefelungsstufe des Zinnes entsteht, die leicht darin auflöslich ist. Man filtrirt die unaufgelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischt worden ist. Sie werden darauf ferner nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, untersucht, um die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man vorsichtig Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie schwach sauer wird; es scheidet sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxyd verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxyd oder Zinnoxydul und Silberoxyd enthalten sein, so müssen die Oxyde auf die so eben beschriebene Weise vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus der sauren Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt, weil mit demselben häufig etwas Zinnoxyd niedergeschlagen wird.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxydul und von Zinnoxyd, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Zinnoxydul und Zinnoxyd, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen

enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man giefst die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxydul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süfst es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs. Wenn durch Quecksilberchlorid ein Atom Zinnchlorür oder Zinnoxydul in Zinnchlorid oder in Zinnoxyd verwandelt wird, so entstehen dadurch zwei Atome Quecksilberchlorür. Es verhält sich also die Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs zur Menge des in der Auflösung enthaltenen Zinnchlorürs oder Zinnoxyduls, wie das doppelte Atomengewicht des Quecksilberchlorürs zum einfachen Atomengewicht des Zinnchlorürs oder des Zinnoxyduls. — In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxyds finden. — Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid mufs ferner im Ueberschusse vorhanden sein, weil in beiden Fällen das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man mufs ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

XXXIII. Titan.

Bestimmung der Titansäure. — Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man mufs hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, dafs höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen geglüht und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen starken Glanz. Das Wägen mufs in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und so als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber, die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüfsen, endlich alle Titansäure mit, so dafs nichts davon auf dem Filtrum zurück-

bleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, dafs man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist, so würde doch das Aussüfsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, dafs schon deshalb diese Methode der Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszusüfsen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, dafs nichts vom Aussüfsungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, dafs die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüfsens auf diese Weise ganz verloren. — Man hat auch vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nä-

hern. — Um die Titansäure von fremden Substanzen quantitativ zu trennen, mufs man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden, dafs man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so mufs man sie im geschlämmten Zustande in einem gröfseren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Das Glühen mufs vorsichtig und allmälig geschehen, weil sonst bei zu schneller und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali ist vollständig in Chlorwasserstoffsäure löslich. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren. — Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali kann die in Säuren durch Glühen unlöslich gewordene Titansäure aufgelöst werden; die geschmolzene Masse löst sich im Wasser auf.

Auf dieselbe Weise kann das Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Osmiums, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, wie die des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinsäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man nun Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie grofs die Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon ange-

geben worden ist. — Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist aufser der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was immer der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekömmt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle mufs man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trocknem kohlensauren Kali oder Natron zusammen mengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so mufs die Analyse

mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es pag. 81. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der andern Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf die Art, wie es pag. 79. gezeigt worden ist, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen. Der erhaltene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt, und sowohl von dem des erhaltenen Schwefels, als auch von dem der angewandten Verbindung abzieht. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Weinsteinsäure, und übersättigt sie mit Ammoniak; dann fällt man daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisen als Schwefeleisen, und verwandelt dies auf die Weise, wie es pag. 62. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd, woraus man die Menge des Eisens berechnet, die in der Substanz enthalten ist. Mit der auf diese Weise gefundenen Menge des Eisens mufs die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Titansäure bestimmen.

Mosander (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX.

pag. 211.) hat nach einer anderen Methode die Verbindungen der Titansäure mit den Oxyden des Eisens analysirt. Eine gewogene Menge der fein geschlämmten und getrockneten Verbindung wurde in einer Porcellanröhre in einem Strome von über Chlorcalcium getrocknetem reinen Wasserstoffgase so lange geglüht, als noch Wasser durch Reduction der Oxyde des Eisens gebildet wurde, was leicht in einer der Porcellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, in welcher sich die dem Wasserstoffgase folgenden Wasserdämpfe niederschlagen. Das Glühen wurde eine halbe Stunde länger fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Zu diesem Versuch waren $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden erforderlich. Die Verbindung wurde in einer Porcellankapsel in die Porcellanröhre gebracht; denn wendet man dazu Platinblech an, so verbindet sich eine kleine Menge des reducirten Eisens mit dem Platin. Der Gewichtsverlust der Verbindung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens mufsten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dieselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung aufser den Oxyden des Eisens und der Titansäure noch andere Bestandtheile, so werden diese von den Eisenoxyden nach bekannten Methoden geschieden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisenoxyd gefällt worden war, zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse geglüht, so wurde manchmal eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen

Rück-

Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Die von der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titansäure war nie vollkommen rein; sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichtes. Die graue Farbe rührte daher von einer kleinen Menge Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterliefs bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch geringe Mengen von Schwefelzinn gefällt wurden. — Zu der Auflösung wurde darauf Weinsteinsäure hinzugefügt; sie wurde nun mit Ammoniak übersättigt, und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geringe Spuren von Schwefeleisen, und bisweilen von Schwefelmangan gefällt.

Trennung der Titansäure von der Zirconerde. — Die gröfsten Schwierigkeiten vereinigen sich bei der Trennung der Titansäure von den Substanzen, die nicht durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden können, hingegen durch Ammoniak sich vollständig, wie die Titansäure, fällen lassen. Mit manchen von diesen Substanzen, namentlich mit der Zirconerde, kömmt die Titansäure oft in der Natur verbunden vor, doch ist bis jetzt keine Methode bekannt, beide quantitativ von einander zu trennen, da sie so viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen. Auch erhält die Titansäure, in Verbindung mit Zirconerde, manche Eigenschaften, die ihr sonst ganz fehlen.

Trennung der Titansäure von den Ceroxyden und der Yttererde. — Von den Ceroxyden und der Yttererde, mit welchen zusammen sich die Titansäure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen findet, ist dieselbe ebenfalls schwer zu trennen. Man kann die Trennung von beiden nur dadurch bewirken, daſs man die Auflösung in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt längere Zeit kocht, wodurch die Titansäure gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die Ceroxyde und die Yttererde auf die Weise, wie es oben, pag. 44. und 45., angegeben worden ist. — Die Trennung kann nicht durch kohlensaures Ammoniak geschehen, weil hierin die Titansäure nicht ganz unlöslich ist.

Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde. — Auf eine ähnliche Weise geschieht die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und der Thonerde; sie kann nicht durch reine Kalilösung bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflöslich darin ist.

Trennung der Titansäure von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzt, daſs die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Trennung der Titansäure von der Kalkerde. — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit nennt, vorkömmt, trennt man die Titansäure sehr gut durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure muſs nur beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde. — Von diesen Erden trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure, wodurch dieselben gefällt werden.

Trennung der Titansäure von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Titansäure durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden titansauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, so müssen sie fein geschlämmt und darauf bei sehr gelinder Wärme getrocknet werden; dann wägt man sie und übergiefst sie mit starker Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Sie lösen sich hierin zwar sehr langsam, aber doch vollständig auf. Gewöhnlich bleibt eine geringe Quantität unreiner Titansäure ungelöst zurück, deren Menge bestimmt wird. Eine sehr mäfsige Erwärmung bewirkt wohl, dafs diese titansauren Verbindungen sich schneller in der Chlorwasserstoffsäure auflösen, doch mufs man dabei äufserst vorsichtig sein, weil eine etwas stärkere Erwärmung die aufgelöste Titansäure als einen unlöslichen Niederschlag wieder fällen würde. — Leichter können die in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Verbindungen durch Schmelzen im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Alkali, oder durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, auf die Art, wie es oben angeführt wurde, auflöslich gemacht werden.

XXXIV. Antimon.

Bestimmung des Antimons und der Antimonoxyde. — Das Antimon kann man aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als Oxyd, als antimonichte Säure, oder als Antimonsäure enthalten sein, nur dadurch vollständig niederschlagen, dafs man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienrother Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung gewesen ist, so bekömmt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag; wenn antimonichte Säure oder Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe desselben in's Gelbe über; doch hängt auch von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab. Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsteinsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies geschehen ist, so kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, wie man will, ohne dafs sie dadurch milchicht wird. Es ist rathsam, so viel wie möglich dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, dafs diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läfst man die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefel-

wasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Das Schwefelantimon filtrirt man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süfst es mit reinem Wasser aus, und trocknet es bei äufserst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in wenigen Fällen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen statt finden, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs in der Auflösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. Dies ist dann nur der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimonverbindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind. Aber auch dann ist in dem Schwefelantimon schon eine geringe Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft, abgeschieden hat. Bei Auflösungen in Königswasser hat man immer Mengungen von mehreren Oxydationsstufen des Antimons, und bei Gegenwart der Weinsteinsäure fällt man aus den Auflösungen der antimonichten Säure ein Schwefelantimon, das nicht dieser Oxydationsstufe, sondern der Antimonsäure entspricht. Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so mufs man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dafs das Schwefelantimon dem Antimonoxyde entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so mufs man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelan-

timons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies mufs immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höheren Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die gröfsere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läfst, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der gröfsten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man giefst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch eine schwächere Salpetersäure anwenden, man mufs diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzt haben, wenn man sie auf das Schwefelantimon giefst; es wird dann später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen. Man läfst nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst worden ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn

man starke, rauchende Salpetersäure angewandt hat; wenn Schwefel zurückbleibt, so ist doch die Menge desselben nur sehr gering. Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser; darauf filtrirt man den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äufserst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde sich gut absetze. Dieser wird filtrirt und ausgesüfst. Das Aussüfsen der schwefelsauren Baryterde erfordert in diesem Falle viel Zeit; es ist gut, dazu heifses Wasser anzuwenden. Nach dem Trocknen glüht man dieselbe, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die in ihr enthaltene Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten ist. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quantität Antimon.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, dafs man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxydes gebraucht wird, und wie er oben, pag. 95., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die gröfsere Quantität davon und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel be-

steht, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon allmälig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dafs es dem Antimonoxyde entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in den obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läfst man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat aus einander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nicht ein so ganz genaues Resultat, wie die erstere. Es ist durchaus nicht zu vermeiden, dafs ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark

ist, bis in die Röhre fortgeht; wird dagegen eine schwächere Hitze angewandt, so wird aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben. Von dem Antimon wird ein aufserordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht höchstens $\frac{1}{2}$ Procent. — Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur mufs man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müfste, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden,

welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde.

Trennung des Antimons von andern Metallen. — Was die Trennung des Antimons von andern Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurückläfst, während die Oxyde der andern Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von anderen Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, wefshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimonoxyd enthält. Man mufs daher bei der Analyse der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, diese Methode nicht anwenden. Die beste Methode, dasselbe von andern Metallen zu trennen, ist, die Verbindung in Königswasser aufzulösen, und das aufgelöste Antimon theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den andern Metallen zu trennen.

Trennung des Antimons vom Zinne. — Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann das Antimon, oder von den Oxyden dieser Metalle können die Oxyde des Antimons durch Methoden, die weiter unten werden angeführt werden, getrennt werden, ausgenommen vom Zinn oder von den Zinnoxyden; denn Zinn und Antimon, so wie Zinnoxyd und Antimonoxyd, verhalten sich gegen Reagentien, welche beide auflösen oder fällen, sehr ähnlich. Die Trennung und quantitative Bestimmung derselben geschieht, nach Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique, T. XLVI. pag.* 222.), auf folgende Weise: Sind beide

Metalle in einer Auflösung von Chlorwasserstoffsäure enthalten, und ist das Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde auf der Kapelle erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinnes findet man durch den Verlust.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt. Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem andern die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können gröfstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen

sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons getrennt werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch gewöhnlich ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr großer Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt. Je mehr das Schwefelwasserstoff-Ammoniak freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorher gepulverten Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüßen muß ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüßen kein reines, sondern nur mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischtes Wasser nehmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch Chlorwasserstoffsäure oder besser durch Essigsäure, womit man vorsichtig die Auflösung schwach sauer macht. Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit Schwefel, der bei Zer-

setzung des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich ausgeschieden hat. Man läfst die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. — Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle werden aufgelöst und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind. — Es ist hierbei zu bemerken, dafs es durchaus nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergiefsen, weil ganz trockne Oxyde nicht vollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, mufs man nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxyden derselben. Gold und Platin hingegen können nicht auf diese Weise vom Antimon getrennt werden, da ihre Schwefelmetalle wie das Schwefelantimon in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: Man leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparates be-

dient, wie pag. 88. abgebildet ist. Die Glaskugel *e*, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Flasche *k*. Diese ist bis zur Hälfte oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einige Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon überdestillirt, und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läfst man die Kugel erkalten. Man schneidet dann den gröfsten Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläfst dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, dafs man das Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle alsdann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt, oder auch auf die Weise, dafs man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet wor-

den ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergiebt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dies letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle, und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich, und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, daſs das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen

Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorf (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. pag. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, wefshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte Auflösung vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorsichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden; denn die Weinsteinsäure verhindert in den meisten Fällen, wenn sie in gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung der Oxyde durch Alkali. Man mufs daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefel-

was-

wasserstoff-Ammoniak die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflösungen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden gegeben worden sind. — Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel fällen läfst. Man beobachtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben, pag. 105., bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder besser noch, man läfst bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure fort.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxyden, vermittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorzuziehen.

Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien. — Trennt man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden, so ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der Erden durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Will man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man daher besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, dafs sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine ge-

hörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem sie sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf die Sauerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies nur dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsteinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird z. B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, ein Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind.

XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Das Wolfram, wenn es als Wolframsäure in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. pag. 272.), am besten auf folgende Weise quantitativ bestimmt: Man setzt zu der concentrirten Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch reagiren, einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, worin das gebildete Schwefelwolfram sich auflöst. Diese Auflösung versetzt man alsdann mit verdünnter Salpetersäure, und läfst sie so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwe-

felwasserstoffgas riecht; hierdurch wird alles Wolfram als Schwefelwolfram mit gelber Farbe gefällt. Man filtrirt dies, und süſst es mit Wasser aus, das durch sehr wenig Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist; denn in reinem Wasser löst es sich etwas auf. Nach dem Aussüſsen trocknet man das Schwefelwolfram, und röstet es bei hinreichend starker Hitze; es verwandelt sich dann in Wolframsäure, deren Gewicht man bestimmt.

Wenn in einer Auflösung auſser Wolframsäure keine andere feuerbeständige Basen vorhanden sind, so braucht bloſs die Auflösung bis zur Trockniſs abgedampft, und die trockne Masse geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure zu bestimmen.

Trennung der Wolframsäure von Metalloxyden. — Die Wolframsäure kann, wenn ihre Verbindungen in freien Säuren aufgelöst sind, was nur bei wenigen Säuren der Fall ist, da die meisten Säuren in den Auflösungen der wolframsauren Salze einen Niederschlag bilden, der in einem Uebermaaſs der Säure nicht aufgelöst wird, nicht aus denselben durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwolfram gefällt werden. Die Trennung der Wolframsäure von den Metalloxyden muſs daher auf eine andere Weise geschehen.

Ist die Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden in dem Zustande der Dichtigkeit, daſs sie durch Säuren nicht mit Leichtigkeit zersetzt werden kann, wie dies z. B. bei der in der Natur unter dem Namen Wolfram vorkommenden Verbindung der Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul der Fall ist, so schmilzt man sie im geschlämmten Zustande in einem Platintiegel mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches wolframsaures und unzersetztes kohlensaures Alkali auflöst, und die Oxyde ungelöst zurückläſst, welche mit der Wolframsäure verbunden waren, wenn diese in einer Auflösung von kohlen-

saurem Alkali unlöslich sind. Nach dem Aussüfsen löst man dieselbe in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und bestimmt die Mengen derselben nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Die Auflösung der Wolframsäure wird mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt; man zersetzt sie dann vermittelst einer Säure, um Schwefelwolfram zu fällen, auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure verbunden war, nicht unlöslich in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, so werden die meisten derselben als Schwefelmetalle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Man filtrirt diese erst ab, ehe man aus der Auflösung das Schwefelwolfram durch eine Säure fällt.

Statt des kohlensauren Alkali's kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen. Man mengt einen Theil der geschlämmten zu untersuchenden Verbindung mit vier bis fünf Theilen von gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali in einem Platintiegel, man erhitzt darauf das Gemenge langsam, bis dafs es bei der Rothglühhitze klar fliefst. Das Erhitzen kann selbst in einem grofsen Platintiegel durch die Hitze der Spirituslampe bewerkstelligt werden. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali, zurückbleibt. Man setzt darauf zu dem Ganzen, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzufiltriren, Ammoniak im Ueberschufs, wodurch letztere sich auflöst, während indessen die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschufs, wodurch die

Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind. Sie werden filtrirt, mit Wasser ausgesüſst, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelwolfram vermittelst einer verdünnten Säure gefällt.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, so behandelt man nach der Zersetzung die aufgelösten Oxyde und die unaufgelöste wolframsaure Verbindung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wie die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene und mit Wasser behandelte Verbindung. — Die meisten Verbindungen der Wolframsäure, selbst des Wolfram, lassen sich im fein geschlämmten Zustande durch Digestion mit Säure, aber oft langsam, zersetzen, weshalb in vielen Fällen das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder mit zweifach schwefelsaurem Kali vorzuziehen ist.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung vermittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten wolframsäurehaltigen Verbindung trennt, und letztere dann in Ammoniak löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Man kann auch eine leicht zersetzbare wolframsaure Verbindung gleich mit Ammoniak, oder besser, kochend mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzen, aber es ist nicht anzurathen, eine trockne wolframsaure Verbindung, selbst im fein gepulverten Zustande, unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu behandeln, um die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufzulösen, und die Oxyde als Schwefelmetalle ungelöst zurückzulassen.

Man sieht leicht ein, dafs durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, also die Oxyde des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Urans, des Wismuths, des Bleies, des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, namentlich vom Zinnoxyd, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht ganz gehoben worden sind.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf die Weise, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse durch Ammoniak behandelt, wodurch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron digerirt, und das Ganze bis zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlensauren Zustande gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschufs von Ammoniak zu behandeln, wodurch alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die schnell filtrirt werden mufs, damit sie nicht durch kohlensaure Erde verunreinigt werde.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im fein

gepulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gewicht von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst.

Die Verbindung der Wolframsäure mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, kann auch noch auf die Weise analysirt werden, dafs man dieselbe im fein gepulverten Zustande mit concentrirter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die zersetzte Masse bis nahe zur Trocknifs abraucht, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die salpetersaure Kalkerde oder das Chlorcalcium auf, aus welcher Auflösung die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden kann, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus ausgesüfst wird. Die vom Alkohol nicht aufgelöste Wolframsäure löst man in Ammoniak auf, wobei oft eine kleine Menge kieselsäurehaltiger Wolframsäure ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse geglüht. Die geglühte Wolframsäure wird ihrem Gewichte nach bestimmt.

Trennung der Wolframsäure von den Alkalien. — Die Auflösung der Verbindung wird mit einem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, das aufgelöste Schwefelwolfram durch eine Säure gefällt, und dasselbe darauf auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben worden ist. In der abfiltrirten sauren Flüssigkeit kann das feuerbeständige Alkali seiner Menge nach bestimmt werden.

XXXVI. Molybdän.

Bestimmung des Molybdäns und der Molybdänsäure. — Das Molybdän kann aus seinen Auflösungen durch kein Reagens ganz vollkommen gefällt wer-

den; es läfst sich indessen am besten auf dieselbe Weise, wie das Wolfram, quantitativ bestimmen. Man behandelt die concentrirte Auflösung desselben mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, worin das gebildete Schwefelmolybdän sich auflöst. Zu dieser Auflösung setzt man, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure, und läfst das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Es wird so das Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt. Will man dies auf dieselbe Weise, wie das Schwefelwolfram, rösten, und es dadurch in Molybdänsäure verwandeln, so mufs man sehr vorsichtig dabei zu Werke gehen, denn die Molybdänsäure wird beim Zutritt der Luft in der Glühhitze zum Theil sublimirt. Es ist daher besser, das erhaltene Schwefelmolybdän in einer kleinen gewogenen Retorte zu glühen, wobei es sich, unter Verflüchtigung von Schwefel, in die niedrigste Schwefelungsstufe, in graues Schwefelmolybdän, verwandelt, aus welchem man den Gehalt der Molybdänsäure berechnet. Weniger zweckmäfsig ist es, das erhaltene Schwefelmolybdän auf einem gewogenen Filtrum zu trocknen, was im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen mufste, weil es beim Trocknen an der Luft sich oxydiren würde, und eine getrocknete gewogene Quantität davon mit Königswasser zu digeriren. Das Molybdän verwandelt sich in Molybdänsäure, die im Königswasser aufgelöst bleibt, und der Schwefel wird zum Theil ausgeschieden, zum Theil in Schwefelsäure umgeändert. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filtrum, trocknet ihn darauf und wägt ihn. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure; die Menge des Schwefels berechnet man dann aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Wenn man nun auf diese Weise die Menge des Schwefels in einer gewogenen Menge von Schwefelmolybdän erfahren hat, findet man leicht durch den Verlust die Menge des

Molybdäns. Man könnte auch noch die Menge der aufgelösten Molybdänsäure bestimmen, wenn man die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak sättigte, wodurch molybdänsaure Baryterde würde gefällt werden. Es wird aber dadurch, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. VII. pag. 280.), die Molybdänsäure nicht vollständig niedergeschlagen, und dann hat man überdies noch in der erhaltenen molybdänsauren Baryterde die Menge der Baryterde zu bestimmen; was deshalb nöthig ist, weil man nicht mit Sicherheit wissen kann, welche Verbindung der Molybdänsäure mit der Baryterde man erhalten hat. Aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelmolybdäns kann man nicht die Menge des Molybdäns berechnen, wie sich von selbst versteht; denn fällt man das Schwefelmolybdän aus einer Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure, so wird es durch Schwefel, der sich neben demselben ausscheidet, verunreinigt.

Trennung der Molybdänsäure von Metalloxyden. — Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschufs einer Säure, wozu man indessen nur in wenigen Fällen Salpetersäure nehmen mufs, aufgelöst; die Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns, und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure.

Man mufs diese Methode gleichfalls anwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auf-

lösung nur langsam in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Ist die Verbindung der Molybdänsäure mit einem Metalloxyde durch Säuren schwer zu zersetzen, so kann man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali, auf ähnliche Weise wie die wolframsauren Verbindungen, schmelzen, um sie zu zersetzen. Im ersteren Falle bleiben bei der Behandlung mit Wasser die Oxyde ungelöst, wenn sie in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind, während molybdänsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst wird. Bei der Behandlung der mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser wird in den meisten Fällen dieselbe ganz aufgelöst.

Die Trennung der Molybdänsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben worden sind.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden und Alkalien. — Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen, und wieder bis zur Trocknifs abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden, und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, dafs man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlensauren Zustande aus-

geschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

XXXVII. Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als grünes Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds mufs man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Verschleuderung etwas verloren gehen kann, wenn die Menge desselben irgend bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch's Glühen wird das Oxyd in Säuren unauflöslich. — Die vom Chromoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine kleine Menge davon aufgelöst; man erhält sie, wenn man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse mit Wasser übergiefst, wobei das Chromoxyd ungelöst zurückbleibt, dessen Gewicht man dann bestimmt.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge kann dann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure besser noch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chrom-

saure Quecksilberoxydul wird geglüht, wodurch grünes Chromoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie sehr verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Die Reduction wird beschleunigt, wenn man Alkohol hinzusetzt; in diesem Falle entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak. — Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas streichen lassen, um dadurch die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln; dies bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es scheidet sich hierbei Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist dann aber durchaus nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt ist, zu erwärmen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Von andern Substanzen läfst sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten

trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und die Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Chromsäure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in letzterem Falle nicht gut möglich, die Menge der in der Auflösung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere wegen der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd mit freiem Schwefel gemengt gefällt werden.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, dafs man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt vom Alkohol ungelöst, während das Chromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann; doch mufs vorher der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt werden. Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so kocht man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwickelung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süfst es mit Spiritus aus,

darauf wird es getrocknet, und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen. — Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkömmt, als auch das, welches sich in der Natur, unter dem Namen Rothbleierz, findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleiben bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gewesenen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, aufser durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, besser noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Die Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von diesen Oxyden ist mit Schwierigkeiten verbunden. Von denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschufs von Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. das Zinkoxyd, könnte man wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, doch ist noch nicht untersucht worden, ob die Scheidung auf diese Weise vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und die Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (pag. 66. und pag. 205.). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch verhindert

wird, dafs bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chromoxyd durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert wird und aufgelöst bleibt. Man läfst das Schwefeleisen an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig senken, filtrirt es dann und süfst es mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen verwandelt man es auf die Weise, wie es pag. 62. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die Weise geschehen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs das Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon pag. 67. gezeigt worden ist, am besten, wenn man die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt, weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure fast immer der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben. Es ist dann nöthig, das unreine Chromoxyd, da es durch's Glühen in Säuren unlöslich geworden ist, in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali zu schmelzen, die geschmolzene Masse in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, das Ganze darauf zu kochen, und durch Ammoniak das Chromoxyd zu fällen.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron

vollständig gefällt werden, vom Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafs von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans, durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, worin das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und auf einem Filtrum gesammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und kocht sie, nach einem Zusatze von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

In sehr vielen Fällen indessen wird durch Glühen mit kohlensaurem Alkali die Verbindung des Chromoxyds nicht gehörig zersetzt, und von demselben nur ein kleiner Theil in Chromsäure verwandelt.

Es kann namentlich auf diese Weise die Verbindung von Chromoxyd und Eisenoxydul, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkömmt, nicht analysirt werden; denn diese wird selbst in sehr fein geschlämmtem Zustande fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zersetzt. Um sie für technische Zwecke zu zerlegen, schmilzt man sie mit salpetersaurem Kali, doch kann diese Methode bei quantitativen Untersuchungen nicht gut angewandt werden, da das Schmelzen weder im Platintiegel, noch in einem silbernen Tiegel, sondern nur in einem goldenen Tiegel geschehen kann. Will man den Chromeisenstein quantitativ untersuchen, so mufs man ihn im höchst fein geschlämmten Zustande mit reinem Kalihydrat schmelzen. Hierbei hat man dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Behandlung einiger

ger kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kalihydrat erforderlich sind. Da diese später beim Kiesel umständlich beschrieben werden sollen, so wird es nicht nöthig sein, sie hier weiter anzugeben. — Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat behandelt man die Masse ebenfalls mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssig hinzugesetzte Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende Eisenoxyd löst man in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine kleine Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Man filtrirt diese kleine Quantität der unzersetzten Verbindung von der Auflösung des Eisenoxyds ab; darauf bestimmt man das Gewicht derselben, und zieht dieses von dem der ganzen angewandten Menge von Chromeisenstein ab. Das Eisenoxyd schlägt man durch Ammoniak nieder, und bestimmt die Quantität desselben; aus der Auflösung des chromsauren Kali's reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dies gleichfalls durch Ammoniak. — Enthält der Chromeisenstein Thonerde, was sehr häufig der Fall zu sein pflegt, so befindet sich diese in der Auflösung des chromsauren Kali's, wenn eine hinlängliche Menge des Kalihydrats angewandt worden ist. Man macht dann gleichfalls die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd; von diesem trennt man darauf die Thonerde nach der Methode, die unten angegeben werden wird. — Das im Chromeisenstein befindliche oxydirte Eisen kann durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, selbst wenn es dabei sehr stark erhitzt wird. Es ist daher nicht möglich, auf die Weise, wie es pag. 73. gezeigt worden ist, mit Bestimmtheit die Oxydationsstufe des Eisens im Chromeisenstein zu erkennen.

T r e n n u n g d e s C h r o m o x y d s u n d d e r C h r o m s ä u r e v o n d e r T h o n e r d e. — Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch reine Kalilösung, welche die

Thonerde auflöst und das Chromoxyd ungelöst zurückläfst. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von Kali längere Zeit zu kochen, weil durch einen Ueberschufs des Kali's Chromoxyd in der Kälte aufgelöst wird, und sich erst nach längerem Kochen wieder niederschlägt. Aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Thonerde durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und durch Fällung mit kohlensaurem oder reinem Ammoniak. Die Chromsäure mufs, wenn sie von Thonerde soll getrennt werden, erst in Chromoxyd verwandelt werden. — Chromoxyd kommt mit Thonerde zusammen oft im Chromeisenstein vor.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Talkerde. — Eine sichere Trennung des Chromoxyds von der Talkerde ist nicht bekannt; man könnte zu der Auflösung beider viel Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen, und dann das Chromoxyd durch Ammoniak fällen, während die Talkerde aufgelöst bleibt. Ist Chromsäure mit Talkerde verbunden, so ist es wohl gut, erstere zu Chromoxyd zu reduciren, und dieses dann von der Talkerde zu trennen.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so wird dasselbe von ihnen auf dieselbe Weise getrennt, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet. Hat man indessen eine Verbindung der Chromsäure mit einer von diesen Erden zu untersuchen, so behandelt man dieselbe im festen, fein gepulverten Zustande in der Hitze mit Chlorwasserstoffsäure, zu welcher man Alkohol setzt, um die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln, welches sich mit der Erde in der Chlorwasserstoffsäure auflöst. Nach Verdampfung des Alkohols trennt man das Chromoxyd von der Erde. War die Verbindung mit schwefelsaurer Kalkerde, Stron-

tianerde oder Baryterde verunreinigt, so bleiben diese, nach der Behandlung der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, in der spirituösen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie das Eisenoxyd von ihnen, vermittelst Ammoniak. Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, dafs man in ihrer concentrirten wäfsrigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. pag. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, dafs etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschufs vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzu-

gesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXVIII. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit aufser der Arseniksäure nur Salpetersäure, und gar keine feuerbeständige Substanz, so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Die arsenichte Säure läfst sich nicht gut durch Salpetersäure allein, sondern nur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln; da nun aber die Arseniksäure auf die so eben beschriebene Weise durch Bleioxyd nicht quantitativ bestimmt werden kann, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so ist es am besten, die arsenichte Säure aus der mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, versetzten Auflösung durch einen

Strom von Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man läfst das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und süfst es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dafs in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dafs neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so mufs das gebildete Schwefelarsenik stets weiter untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen kleinen Kolben oder in ein Becherglas, und wägt das rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die

zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser und läfst es damit digeriren. Das Arsenik wird dadurch in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel verändert sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen gut ausgesüfsten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet. — Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dafs man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Auf dieselbe Weise wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dafs dies nicht auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung irgend einer anderen Sub-

stanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen auch vollständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. — Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es dann dieser entspricht; doch mufs man hierbei bedenken, dafs das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten mufs, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen könnte, so ist es nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, der durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaafs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis dafs sie schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird

dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich niedergeschlagen hat. — Wenn bei dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und wenn man eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In den meisten Fällen ist es besser, zur Zersetzung der Flüssigkeit statt der Chlorwasserstoffsäure Essigsäure anzuwenden.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist, aufser der weiter unten anzuführenden Methode von Berthier, fast die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man selten zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die beschriebene Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

Berthier hat eine andere Methode angegeben, die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, und zwar in Flüssigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure und selbst auch einige feuerbeständige Bestandtheile enthalten können, wenn diese nur nicht durch Ammoniak gefällt werden. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dafs sie mit der Arseniksäure ein basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen grofsen Ueberschufs von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt; er trägt aber dazu bei, das Auswaschen zu beschleunigen, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser besser durchläfst. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei mufs man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden, denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak etwas Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dafs bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre.

Aus dem Gewicht des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure, denn was derselbe mehr wägt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch ist hierbei zu bemerken, dafs jedes geschmeidige Eisen noch eine geringe Menge Kohle enthält. Man kann annehmen, dafs der Kohlengehalt des gewöhnlichen geschmeidigen Eisens $\frac{1}{2}$ Procent beträgt, und dafs daher 100 Theile desselben nur 143,50 Theile Eisenoxyd statt 144,22 Theile geben.

Man mufs vermeiden, diese Methode anzuwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde enthalten sind, die von einem Ueberschufs von Ammoniak nicht gefällt werden. Auch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde darf die Flüssigkeit nicht enthalten. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zur Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. Ein grofser Ueberschufs von Eisenoxyd hingegen, ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Für zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, nachdem dieselbe vermittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt worden ist.

T r e n n u n g d e r a r s e n i c h t e n S ä u r e u n d d e r A r s e n i k s ä u r e v o n d e n O x y d e n d e s C h r o m s, d e s T i t a n s, d e s U r a n s, d e s N i c k e l s, d e s K o b a l t s, d e s Z i n k s, d e s E i s e n s, d e s M a n g a n s, d e n E r d e n u n d d e n A l k a l i e n. — Die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von diesen Substanzen, die

durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht durch dieses Gas. Man mufs die verdünnte Auflösung sauer machen, wozu in den meisten Fällen am besten sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf läfst man sie so lange bei sehr gelinder Wärme stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird filtrirt, und auf die Weise bestimmt, wie es oben angeführt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den Metallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behandlung der Legirung mit Salpetersäure in einigen Fällen der mit Königswasser vorzuziehen, weil durch Salpetersäure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswasser hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und letztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, als erstere. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so thut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs ist, mit Wasser zu verdünnen, ehe sonst beim Erkalten arsenichte Säure in derselben herauskrystallisirt.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums, so wie von den vorher genannten Oxyden. — Von diesen Oxyden trennt man die Säuren des Arseniks durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht; darauf setzt man eine hin-

längliche Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Wenn die Menge des Arseniks sehr bedeutend ist, läfst man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Besser ist es, bei grofsen Quantitäten von Arsenik die Digestion bei stärkerer Hitze in einem Kolben vorzunehmen, der mit einem Korke nicht ganz luftdicht verschlossen wird. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Aus diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure schwach sauer, nachdem sie vorher mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt worden ist, und läfst sie so lange bei gelinder Wärme digeriren, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, worauf alles aufgelöste Schwefelarsenik gefällt ist. Dies filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt das Gewicht desselben. Man bestimmt dann in demselben die Menge des Schwefels, und findet daraus die des Arseniks. — Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen geschieht indessen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht vollständig, wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit damit hat digeriren lassen.

Auf dieselbe Weise kann man auch von den Säuren des Arseniks die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht aufgelöst werden. Man zieht manchmal diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läfst, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber

auch in diesem Falle mufs man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es manchmal, dafs bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurückbleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und selbst die Erden pflegt man wohl manchmal durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies Reagens anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von reiner Kalilösung die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun reine oder kohlensaure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, dafs die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so enthält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den gröfsten Ueberschufs von Alkali dahin bringen, dafs alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Hat man indessen arseniksaure Verbindungen im trocknen Zustande zu untersuchen, welche eine Base enthalten, die im kohlensauren Alkali nicht auflöslich ist, so kann die Trennung derselben von der Arseniksäure auf die Weise geschehen, dafs man eine gewogene Menge der fein gepulverten arseniksauren Verbindung mit dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder Natron in einem grofsen Platintiegel zusammenmengt, und sie damit glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das entstandene arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, während die Oxyde, die mit der Arseniksäure verbunden waren, ungelöst zurückbleiben. Man süfst diese aus, und bestimmt das Gewicht derselben. In vielen Fällen ist es indessen besser, dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie durch Ammoniak oder andere Fällungsmittel niederzuschlagen, weil sie oft kleine Mengen des feuerbeständigen Alkali's enthalten können, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind. — Die Menge der Arseniksäure, die mit den Oxyden verbunden war, ergiebt sich nach Bestimmung der letztern durch den Verlust; besser ist es jedoch, die Menge derselben in der von den unlöslichen Basen abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, nachdem dieselbe sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen. — Auf diese Weise lassen sich Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und anderer Metalle untersuchen. Wenn indessen die Verbindung Thonerde enthält, so kann dieselbe auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

Manchmal sucht man auch die Arseniksäure auf die Weise von Basen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, dafs man die arseniksaure Verbindung in Salpetersäure auflöst, darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyde hinzusetzt, und Alles vorsichtig bis zur Trock-

nifs abdampft; die überschüssige Salpetersäure wird dadurch verjagt, und von der trocknen Masse löst sich nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd, und die früher an Arseniksäure, jetzt aber an Salpetersäure gebundene Base in Wasser auf, während das arseniksaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man berechnet aus dem Gewichte des arseniksauren Bleioxyds die Menge der Arseniksäure gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Verbindung als neutral annimmt. Diese Annahme ist indessen nicht richtig; man mufs wenigstens die Menge des Bleioxyds im erhaltenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen. Auch mufs man, um die Menge der Base zu finden, erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Bleioxyd entfernen. — Man sieht hieraus, dafs diese Methode nicht verdient angewandt zu werden, wie dies schon oben erörtert worden ist.

Trennung der Arseniksäure von dem Bleioxyd, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Diejenigen Basen, die mit Schwefelsäure Verbindungen bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so mufs sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergiefst sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt dann die schwefelsaure Baryterde ab, süfst sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt

man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure, und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süſst sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten sauren arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet, und ziemlich lange mit dem Sieden anhält; doch muſs dieses nicht so lange fortgesetzt werden, daſs alle Schwefelsäure verraucht. Uebergieſst man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Trennung des Arseniks in Legirungen von andern Metallen. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man pag. 222. Die regulinischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen lange nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefel-

felmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Grammen zur Untersuchung angewandt, und Chlor über die erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben mufs dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, dafs ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks getrennt werden können. Ist dies indessen der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure oder in Königswasser auf.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Die Trennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. Man kennt noch keine sichere Trennungsart beider Metalle.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die Trennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander verbunden, so kann man schon durch blofses Erhitzen beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arseniks von andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Glühhitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arseniks zurückbehalten, der auch dann lange nicht vollständig durch Rösten

an der Luft wegzutreiben ist. — Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Apparats bedienen, wie pag. 95. abgebildet ist; wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, mufs man hierbei darauf sehen, dafs die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läfst man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch immer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, damit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein mufs, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch mufs daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur unter dem Namen Scherbenkobalt vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit anderen Substanzen verbunden, so dafs die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man ver-

dünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, weſshalb man sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so muſs man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzen, und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die verdünnte Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist, und erwärmt sie darauf sehr gelinde, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arseniksäure enthalten ist, so sieht man deutlich, daſs zuerst das Schwefelantimon, und weit später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so daſs zuerst eine oranienrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleiſsiges Umrühren mit einem Glasstab beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt. Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelinder Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt man das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergiebt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am besten geschieht dies auf die Weise, wie es pag. 214. beim Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die gebildete

Schwefelsäure. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks leicht. Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die nähere Beschreibung findet man pag. 215. Man wägt eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusammengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmälig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man schon zufrieden sein mufs, obgleich es nicht vollkommen genau ist; es weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahr-

heit ab. — Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen. Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen, denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wahrheit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man bei der angeführten Methode Sorge tragen mufs, nichts von den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich, dafs die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden mufs.

Man sieht ein, dafs nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läfst.

Gewöhnlich sucht man das Arsenik vom Antimon auf eine andere Weise zu trennen. Man behandelt die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt worden ist, verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirt das in der Salpetersäure unlösliche Antimonoxyd von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzt man noch mit ein wenig Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen mufs, um die geringe Menge des aufgelösten Antimonoxyds zu fällen. Oder man behandelt auch die gepulverte Legirung von Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampft die

saure Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trocknifs ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennt die gebildete Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällt man aus der Auflösung dadurch, dafs man dieselbe genau mit Ammoniak sättigt. — Beide Methoden geben indessen deshalb keine genauen Resultate, weil in dem erhaltenen ungelösten Antimonoxyd oder der antimonichten Säure eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher bei quantitativen Analysen nicht angewandt werden, sondern nur bei qualitativen Untersuchungen zur Entdeckung eines Arsenikgehalts in Antimonverbindungen mit Vortheil gebraucht werden.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn sie oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn die Gegenwart der Weinsteinsäure hindert, dafs sie durch andere Fällungsmittel niedergeschlagen werden können. Am schwersten ist es dann, das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die mit dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar,

so mufs die Trennung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschehen.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Trennung und quantitative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arseniksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit enthalten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dafs sie noch nicht überwunden worden sind. Man könnte zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge des Sauerstoffs und des Arseniks berechnen, welche in den Säuren zusammengenommen enthalten sind, woraus sich wohl berechnen liefse, wie viel davon zur arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehört habe; man mufs indessen bedenken, dafs das so erhaltene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt sein mufs, weil mit dem Schwefelarsenik zugleich auch noch freier Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung unsicher wird.

XXXIX. Tellur.

Bestimmung des Tellurs und des Telluroxyds. — Ist das Tellur in einer Auflösung als Oxyd enthalten, und will man es quantitativ bestimmen, so thut man am besten, es durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorgfältig bei gelinder Hitze getrocknet, und wenn es durch erneuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert, gewogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser wendet man lieber eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak an. Ist die Auflösung des Telluroxyds alkalisch, so macht man

sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel von dieser Säure hinzu, dafs das anfangs gefällte Oxyd in dem Uebermaafs der Säure sich wieder auflöst. Die saure Auflösung erwärmt man in einem Kolben, bis sie gelinde kocht; darauf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung des schweflichtsauren Ammoniaks hinzu. Das Tellur scheidet sich dann als ein schwarzes Pulver ab. Man mufs hierbei darauf sehen, dafs die Auflösung immer freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Enthielt die Auflösung des Telluroxyds Salpetersäure, so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch die ungebundene Salpetersäure kann leicht etwas reducirtes Tellur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, mufs man vor dem Zusatze des schweflichtsauren Ammoniaks nach und nach Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung setzen, und diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis durch die hinzugefügte Säure die Salpetersäure vollständig zerstört ist. Dafs dies geschehen ist, sieht man, wenn die Auflösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach reinem Chlorwasserstoffgas entwickelt, das auch nicht entfernt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die concentrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt darauf das Tellur durch schweflichtsaures Ammoniak.

Bei der Reduction des Telluroxyds, vermittelst schweflichter Säure oder des schweflichtsauren Ammoniaks, mufs man nie die Vorsicht unterlassen, die vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit noch einmal zu erwärmen, um durch einen Zusatz von schweflichtsaurem Ammoniak sich bestimmt zu überzeugen, dafs alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit ausgeschieden worden sei. Es ist dies sehr häufig nicht der Fall, wenn man nicht längere Zeit die Auflösung des Telluroxyds mit dem schweflichtsauren Ammoniak erwärmt hat. Besonders aber mufs diese Vorsicht dann nicht unterlassen werden, wenn in der Auflösung des Telluroxyds nicht alle Salpetersäure zerstört worden ist.

Trennung des Telluroxyds von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Das Telluroxyd wird aus seinen sauren verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; es kann hierdurch von den genannten Substanzen getrennt werden. Das gebildete Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, dafs aufser Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge des Telluroxyds berechnen liefse. Oft aber ist ein Ueberschufs von Schwefel beim Schwefeltellur, besonders ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man mufs dann das gebildete Schwefeltellur noch nafs mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet, theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, zerstört die darin befindliche Salpetersäure durch eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, und reducirt das Tellur durch schweflichtsaures Ammoniak.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der Oxyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man die metallische Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der Verbindung mufs man starke Salpetersäure anwenden, weil es manchmal möglich sein kann, dafs bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entwickelung von Tellurwasserstoffgas statt finden könnte.

Aufser durch Schwefelwasserstoffgas kann das Tellur-

oxyd von den genannten Oxyden, leichter noch durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Ammoniak in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene Oxyde durch diese Reagentien nicht gefällt werden. Hat man die metallischen Verbindungen des Tellurs mit den Metallen dieser Oxyde in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst, so hat man vor der Fällung des Tellurs nur dafür zu sorgen, dafs die Salpetersäure in der Auflösung so viel wie möglich durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werde. Aus der vom reducirten Tellur abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die darin enthaltenen Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung des Telluroxyds von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Das Telluroxyd wird von diesen Oxyden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt dies im Uebermaafs zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein mufs, und läfst sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird das Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Obgleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die darin unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueberschusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren zu lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder durch Essigsäure, darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswasser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben angeführt

worden ist. — Auf dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans vom Telluroxyd getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann das Telluroxyd in Auflösungen vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Ammoniaks getrennt werden, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducirt werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Von den genannten Oxyden sind es daher nur die des Wismuths und des Cadmiums, von denen auf diese Weise das Telluroxyd geschieden werden könnte.

Von dem Silberoxyde kann das Telluroxyd auf eine leichte Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in einer andern Säure aufgelöst sind, vermittelst Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, welche das Silberoxyd aus der verdünnten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man das Telluroxyd auf die oben beschriebene Weise. — Eine metallische Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn sie analysirt werden soll, in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach vollständiger Auflösung mufs aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Silberoxyd bald vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst bei längerem Stehen der salpetersauren Auflösung aus derselben Krystalle von Telluroxyd - Silberoxyd sich abscheiden.

Trennung des metallischen Tellurs von andern Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulinischen Metallen verbunden ist, läfst sich von vielen derselben sehr gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in einem Apparate, wie pag. 88. abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor darüber strömen läfst. Es wird so das Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors

mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückbleiben. Es bildet sich hierbei weifses Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, stark war. War derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in violetten Dämpfen überdestillirt. Man leitet das Chlortellur in eine Flasche mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Tellurchlorid löst sich dann darin vollständig auf, während bei der Behandlung mit reinem Wasser Telluroxyd dabei ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur auf; in blofsem Wasser würde bei der Zersetzung desselben ein Gemenge von Telluroxyd und metallischem Tellur sich ausscheiden. Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlorsilber mehr entwickelt wird, und nach Erkältung des Ganzen, wird das in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste Telluroxyd vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Ammoniaks reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction des aufgelösten Telluroxyds zu filtriren. Die Metalle der nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur nicht nur von den meisten der genannten Metalle, sondern auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung des Tellurs vom Arsenik, Antimon und Zinn. — Wie das Tellur von diesen Metallen quantitativ getrennt werden kann, ist noch nicht gehörig ausgemittelt worden. Das Arsenik kann sowohl, wenn es im regulinischen Zustande mit Tellur, als auch, wenn es als Schwefelarsenik mit Schwefeltellur verbunden ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. VIII.

pag. 413.), durch bloſse Destillation abgeschieden werden. Es bleibt dann regulinisches Tellur zurück, da auch das Schwefeltellur seinen Schwefelgehalt in der Hizte verliert; hierbei kann indessen leicht etwas Tellur sich mit verflüchtigen. — Ob in Auflösungen, die einen Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure enthalten, die Oxyde dieser Metalle vom Telluroxyd durch schweflichte Säure oder schweflichtsaures Ammoniak getrennt werden können, ist noch nicht untersucht worden.

XL. Selen.

Bestimmung des Selens und der selenichten Säure. — Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, und welche durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen sogleich reducirt und scheidet sich als ein zinnoberrothes Pulver ab, das sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatz von schweflichtsaurem Ammoniak keine rothe Färbung mehr entsteht, wird das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgesüſst; darauf wird es höchst vorsichtig getrocknet, und wenn es durch das Trocknen nichts mehr an Gewicht verliert, wird die Menge desselben bestimmt. — Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer reducirt. In jedem Falle ist es am besten, mit der Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, gerade so wie bei der Reduction des Telluroxyds durch schweflichte Säure zu verfahren, sie von Neuem mit schwef-

lichtsaurem Ammoniak zu versetzen, darauf längere Zeit stehen zu lassen, und sie wiederum bis zum Kochen zu erhitzen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, dafs die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden ist.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure, so mufs diese vor dem Zusatze des schweflichtsauren Ammoniaks erst vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man erwärmt zu dem Ende die Flüssigkeit auf der Kapelle, und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zu der erwärmten Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak.

Bestimmung der Selensäure. — Ist das Selen als Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es, nach Mitscherlich (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. pag. 630.), nicht daraus durch schweflichte Säure reducirt werden. Man mufs dann die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure oder durch schweflichtsaures Ammoniak, wenn eine Auflösung hiervon nach und nach zu der sauren Flüssigkeit gesetzt wird, reducirt werden.

Da es indessen schwer ist, durch Chlorwasserstoffsäure die letzten Spuren von Selensäure zu selenichter Säure zu reduciren, so ist es besser, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde zu fällen. Diese ist in freien verdünnten Säuren so unlöslich, wie schwefelsaure Baryterde. Es ist defshalb gut, die Flüssigkeit, wenn sie ein selensaures Salz aufgelöst enthält, durch etwas Salpetersäure sauer zu machen, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu versetzen. Die erhaltene selensaure Baryt-

erde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; nach dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Selensäure. — Man mufs indessen in diesem Falle überzeugt sein, dafs alles Selen als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Da die selenichtsaure Baryterde in freier Salpetersäure auflöslich ist, so würde diese aufgelöst bleiben.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch nafs vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergossen, und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rauchende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu bewirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enthalten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lange mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak. — Da indessen die genannten Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sauren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Substanzen zu bestimmen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im regulinischen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in der

Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man nun schweflichtsaures Ammoniak zu der Auflösung setzt, mufs die Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selens weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann mufs man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt. — Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist, wie z. B. selensaure Baryterde, so mufs man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selenichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. War die Verbindung unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte

Tren-

Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak, so enthält, selbst bei einem grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, mufs man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trocknifs verdampfen, und die trockne Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selens nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung der Oxyde des Antimons und Arseniks von den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibung derselben findet man pag. 219. und pag. 251. Obgleich das Schwefelselen sich leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschufs davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung zu setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist; hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthaltenen Metalle nach Methoden, die schon früher angegeben sind. Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure sauer, wodurch Schwefelselen gefällt wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war.

Man filtrirt darauf das Schwefelselen und oxydirt es noch feucht durch Königswasser, worauf man aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren. — Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, sondern Selensäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so kann, wenn letztere durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt worden sind, aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst einer verdünnten Säure kein Schwefelselen gefällt werden, weil die Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Selensäure aber wird aus sauren Auflösungen auf die oben angeführte Weise durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde bestimmt, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu trennen. Ist eine Verbindung der Selensäure mit den genannten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in Wasser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoffgas die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst, und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf indessen nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt werden, weil dadurch etwas Selensäure in selenichte

Säure verwandelt werden könnte, die dann Schwefelselen erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wird.

Diese Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser unlöslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung in ein Gefäfs mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt; die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selens von Metallen. — Die Verbindungen des Selens mit Metallen werden durch Salpetersäure oder durch Königswasser aufgelöst. Das Metall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säure verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selensäure. Man trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von den Metalloxyden nach oben angeführten Methoden.

Die Trennung des Selens von den Metallen kann man noch sehr gut dadurch bewirken, dafs man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, wefshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solchen Apparats, wie pag. 88. abgebildet ist. Es ist gut, wenn die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt diese, wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig mit Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem

Luftzuge hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt sogleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlorür, und fliefst durch die Röhre in die Flasche *k*, welche bis zum dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher gröfstentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklicht gebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünne ist. Es ist defshalb nothwendig, recht oft das gebildete Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, dafs schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen, bei einer Quantität der Verbindung von einigen Grammen, vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läfst alsdann die Kugel allmälig erkalten; nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen Feile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und läfst ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell verschliefst.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Ver-

bindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärmt, bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt man Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak. So leicht es indessen ist, das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig geschieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlorid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Die Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusatz von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zinnoberroth; in jener Auflösung erhält man aber oft durch schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, woraus hervorgeht, dafs sich Selensäure gebildet haben mufs. Erst durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kann man es dahin bringen, dafs das Selen vollständig durch schweflichtsaures Ammoniak gefällt wird. Die vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit mufs man noch längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Ammoniak versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständig reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheilhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr vorsichtig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

T r e n n u n g d e s S e l e n s v o m T e l l u r, A r s e n i k, A n t i m o n u n d Z i n n. — Die Trennung des Selens von

diesen Metallen, die zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, deren Schwefelverbindungen aber im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich, und deren Chlorverbindungen wie das Chlorselen flüchtig sind, könnte auf die Weise geschehen, dafs man das Selen in Selensäure, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert wird, verwandelt. Magnus (dessen Inaugural-Dissertation: *de Tellurio*, pag. 12.) schlägt, um Selen von Tellur und Arsenik zu trennen, folgendes Verfahren vor: Man schmilzt die Verbindung mit salpetersaurem Kali in einer kleinen Porcellanschale über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zusammen, wodurch Telluroxyd-Kali, arseniksaures und selensaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse könnte man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden wäre, durch eine Säure, wozu man indessen nicht Chlorwasserstoffsäure nehmen darf, sauer machen, und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Tellur und Arsenik fällen.

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läfst sich leicht bestimmen. Man findet zuerst die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schweflichte Säure, und bestimmt dann die Selensäure als selensaure Baryterde, oder man kann sie auch durch Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reduciren und dann bestimmen.

XLI. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels. — Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit grofser Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Ba-

ryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann, und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure, und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der gröfste Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zusammengebackne gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. Da eine vollkommene Oxydirung des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süfst man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel. Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze

Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht immer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfordert. Um zu verhüten, dafs bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, legt man die Verbindung am besten in einen Kolben, und giefst dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzugiefsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Nachher setzt man viel Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der zu untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise, dafs man dieselbe im gepulverten Zustande in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas breiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, und sie sodann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefst. Es ist hierbei nöthig, dafs die Flasche von ziemlich grofsem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung abgeworfen werden, oder überhaupt die Flasche entzwei gehen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche erwärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen worden ist.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, läfst sich weit schwerer aussüfsen, als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschufs des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niedergeschlagen worden ist, die nur durch Aussüfsen mit heifsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Bei dem Aussüfsen dieser schwefelsauren

Baryterde ereignet es sich manchmal, daſs, nachdem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, das Aussüſsungswasser milchicht durch's Filtrum läuft. Man vermeidet dies in vielen Fällen, wenn man im Anfange das Aussüſsungswasser warm anwendet und mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt. Immer muſs man indessen die Vorsicht anwenden, nach dem Abfiltriren der klaren sauren Flüssigkeit das Aussüſsungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, um, wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine groſse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Oft wird das trübe Aussüſsungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar. Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüſsungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen groſsen Ueberschuſs dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüſsen fort. Das Aussüſsen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht, da sie nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Nach der beschriebenen Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben

beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken und wo möglich heifsen Salpetersäure, oder mit starkem und heifsem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren, und dann mit einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, mufs man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen läfst, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war. Dieses Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewicht des zurückgebliebenen Oxyds

die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei oft etwas Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt. Es pflegt dies sowohl bei den in der Natur gefundenen, als auch oft bei den künstlichen Schwefelverbindungen der Fall zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich nie Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxydes gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, und auf die Weise behandelt, wie es pag. 117. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am be-

sten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden.

Trennung des Schwefels vom Wismuth. — Die Verbindung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel mufs erst mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist, so lange ausgesüfst werden, bis alles Wismuthoxyd ausgewaschen worden ist. Aus der abfiltrirten Auflösung wird erst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und schlägt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwefels vom Silber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da blofse Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen, eine Methode, die schon pag. 141. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit

Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so dafs aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Antimon, Arsenik, Tellur und Selen. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit andern Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

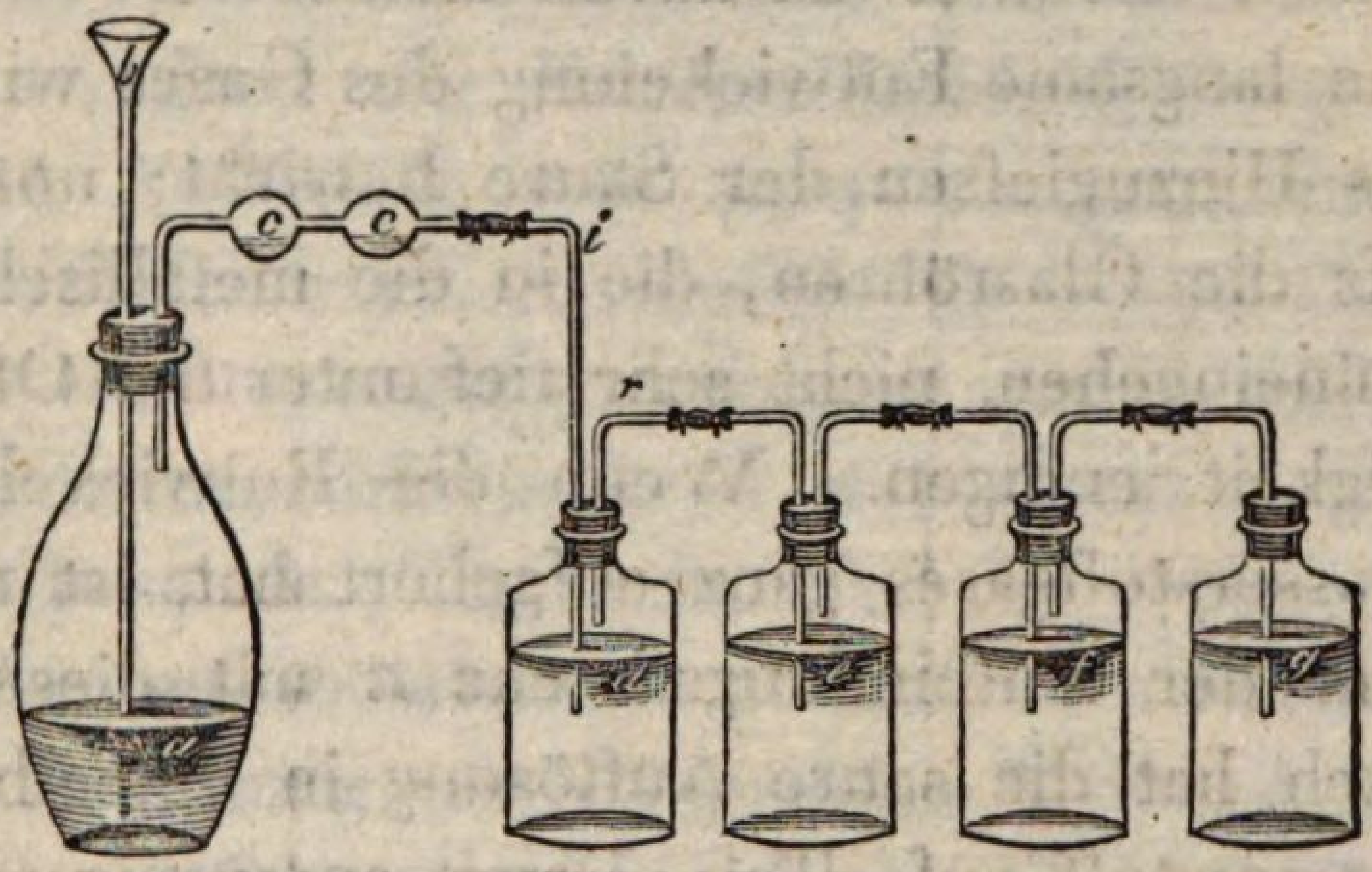
Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt

wird. Es glückt nicht immer, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, dafs dabei kein Verlust statt findet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, dafs man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abwägt und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer grofsen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, pag. 280., angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, dafs man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann hierauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, das Schwefelwasserstoffgas durch eine Metallauflösung zu leiten, und in dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu bestimmen.

Die Methode, die man dabei anwendet, ist folgende: Man thut die Auflösung des gewogenen Schwefelmetalls, oder auch die trockne Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche *a*. Diese verschliefst man luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters *b* beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; aufserdem ist noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glas-

röhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit, und ist aufserhalb der Flasche rechtwinklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, dafs die letzte Flasche *g* nur lose, und



nicht luftdicht mit einem Korke bedeckt ist. Zu der metallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen mit einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, giefst man eine neutrale Auflösung desselben, in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine blofse Kupferchloridauflösung. — Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, dafs

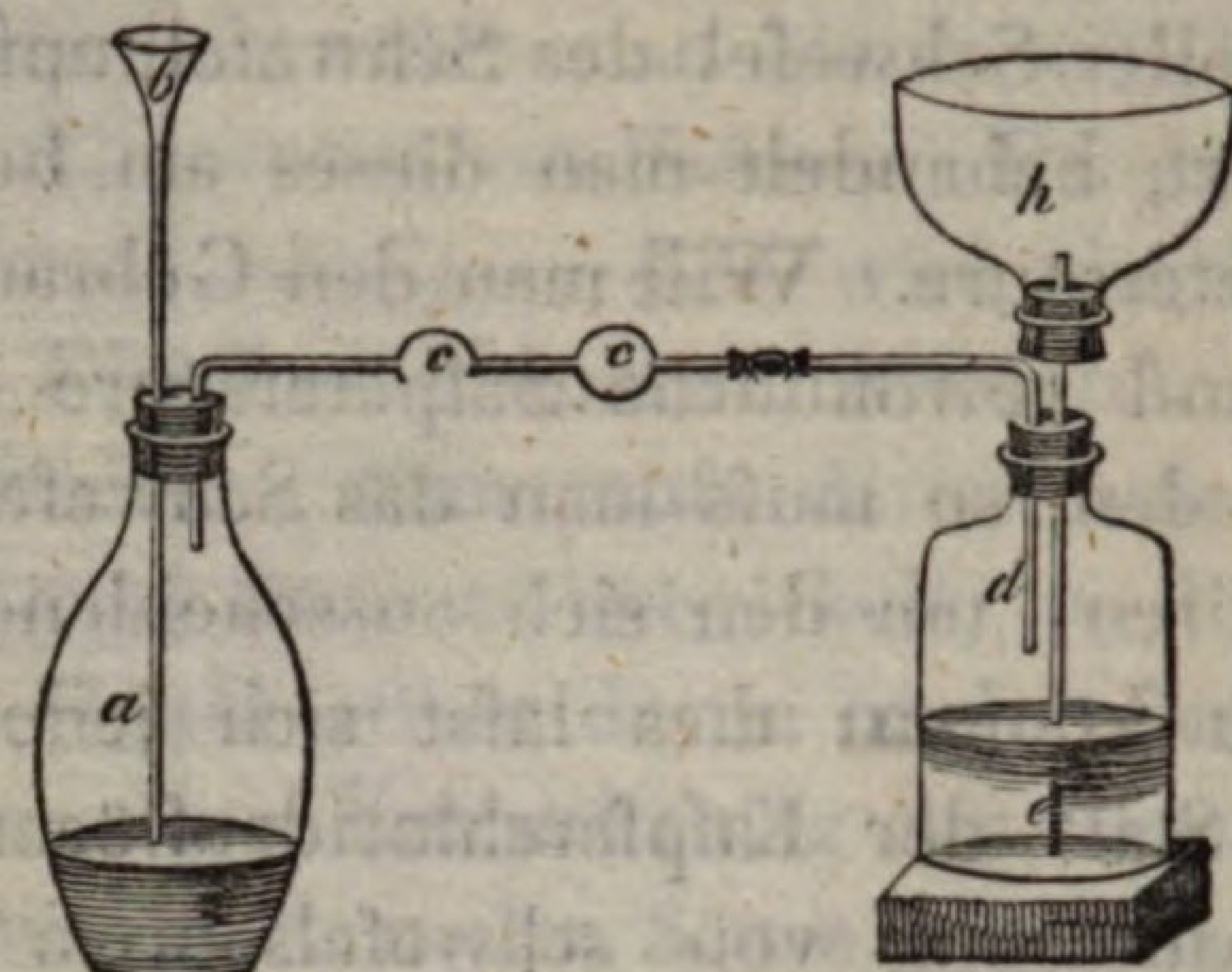
der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kömmt; darauf giefst man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalls bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man mufs darauf sehen, dafs das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwickelung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugiefsen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, dafs die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen. Wenn die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, mufs man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser giefsen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, mufs man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit erst vorsichtig erhitzen, und darauf, nach dem Erkalten, durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giefsen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbirt wird. Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig, es auszusüfsen, sondern man oxydirt es,

und

und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden, und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so mufs man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läfst sich jedoch nicht gut machen. — Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohlfeiler ist, anwenden. In diesem Falle müfste man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüfsen; aber während des Aussüfsens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist. — Hat man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas. Wenn man gewifs weifs, dafs sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche

luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäfses; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre,



die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es steht aber die Röhre *d* nicht in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Aufserdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes grofses Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, dafs man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schliefst, und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so dafs sie einige Linien aus dem Korke heraussteht. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, giefst man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, dafs die metallische Auf-

lösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und giefst nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig etwas einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche forttreibt. — Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, mufs nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch die hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann sich indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungsflasche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht immer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalls höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. In diesem Fall mufs man darauf sehen, dafs die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets sauer bleibt, selbst nach dem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies auf die Weise, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse glüht; nach Verjagung des ammoniakali-

schen Salzes besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbunden mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle desselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist. Hat man indessen eine gröſsere Menge von dem zu untersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran, eine neue gewogene Menge desselben durch eine Säure zu zersetzen, bloſs um die Menge des entstandenen Oxyds zu bestimmen. In diesem Falle braucht man in der andern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlensaures Kali anwenden. — Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen läſst, wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältniſs des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man dann die Zusammensetzung.

Man kann auch die Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöslichen Schwefelmetall leichter noch als durch Verwandlung desselben in Schwefelwasserstoffgas bestimmen. Man versetzt die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaaſs einer Auflösung von Kupferchlorid oder auch von einer Bleioxydauflösung. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaaſs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit noch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

T r e n n u n g d e s S c h w e f e l s v o n m e h r e r e n a n d e r n M e t a l l e n i n z u s a m m e n g e s e t z t e n S c h w e f e l v e r b i n d u n g e n. — Die Verbindungen des Schwefels

mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparat, wie pag. 88. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist. Man mufs bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man mufs daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthümliche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben. Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem voll-

ständigen Erkalten den Apparat aus einander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dafs die Glasröhre bis *h* (pag. 88.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bis *h* die Glasröhre ab, und läfst das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf mufs man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefsen; denn die in dem untern Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, dafs ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit giefst man dann noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beiden Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergiebt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständ-

lich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf und verwandelt sich in Kupferchlorid. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch bloſse Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann durch Schwefelsäure auf die Weise getrennt, wie es pag. 128. angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese erst nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; auſserdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, deren Menge zuerst bestimmt werden muſs. Wenn man das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der zu analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen läſst, kann man es leicht dahin bringen, daſs der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einigen Tagen erfordert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln läſst.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorgelegte Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie Chlor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, weil der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit hin-

durch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem andern Baryterdesalze die entstandene Schwefelsäure nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll, mufs die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es gut, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschufs derselben sorgfältig vermeiden mufs. Hierbei ist nur zu erinnern, dafs man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren mufs, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läfst man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte saure weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so mufs ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinsäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhan-

den ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas im ersteren Falle das Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es pag. 258. gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, dafs alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man läfst daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis aufser Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braungelben Farbe seines Gases und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läfst sich dadurch von andern leichter flüchtigen Chlormetallen, namentlich vom Chlorantimon, ganz gut unterscheiden, zumal da bei Zersetzung der Schwefelantimonverbindungen durch Chlorgas nur festes Antimonchlorür, und nicht flüssiges Antimonchlorid gebildet wird. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf und läfst den Apparat erkalten. Der gröfste Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der weit geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von diesen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist,

und man deshalb Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auflösen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt dann das Eisen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen wird nach der Vorschrift, welche pag. 62. gegeben worden ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des gebildeten Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Es ist schon oben, pag. 109., bemerkt worden, dafs nur das wasserhaltige, nicht das wasserfreie Chlorzink leicht flüchtig ist. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind. Ist Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so fällt man das Zink als Schwefelzink gemeinschaftlich mit dem Schwefeleisen. Diese beiden Schwefelmetalle oxydirt man, und trennt sie dann von einander.

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, die man bei der Analyse von Schwefelverbindungen anwenden kann, welche Schwefelantimon und zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwe-

felverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man Antimonoxyd, oder antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure das Antimonoxyd nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von demselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, allen andern vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu Verbindungen gehören, die Berzelius Schwefelsalze genannt hat, sehr leicht, und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Um diese Substanzen zu zerlegen, ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies fast immer der Fall ist. Wenn indessen Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser der Behandlung mit Chlorgas vorzuziehen. Man löst dann die Schwefelmetalle in Königswasser auf, und setzt, wenn Schwefelantimon zugegen ist, Weinsteinsäure zu der Auflösung, die man noch durch Wasser gehörig verdünnt. Darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die gebildete Schwe-

felsäure durch ein Baryterdesalz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das überschüssig hinzugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen, oder die andern, durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines anderen Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, mufs, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwer fällen läfst, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, Rothgülden, Bournonit u. s. w., sind nach einer Stunde, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas gröfstentheils zersetzt, wenn dasselbe lange darüber geströmt hat, so dafs die nachherige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die gebildeten flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspiefsglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen,

während man Chlorgas darüber streichen läfst, ohne dafs dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so mufs man, wenn man die Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, dafs die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbirt, dafs dadurch ein Steigen der Flüssigkeit aus der Flasche bewirkt wird. Giefst man, um dieses Steigen zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche, so wird dadurch oft ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt, dafs mit dem entweichenden Chlorgas Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flasche strömen können, dafs sie entweichen, ohne davon absorbirt zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewifs im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können. Nur nach einigen Versuchen erlernt man die Vorsichtsmaafsregeln, die dieses Steigen verhüten.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so mufs man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt, und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen durchaus nothwendig, alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie fast alle in Stücken bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie pag. 95. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkömmt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

B e s t i m m u n g d e s S c h w e f e l s i n V e r b i n d u n g e n v o n S c h w e f e l m e t a l l e n m i t M e t a l l o x y d e n. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalls, so ist

die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie pag. 74. abgebildet ist, zerlegt. Das entstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet wird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in der Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absorbirt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalls, so wie die des gebildeten Wassers, und findet daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergiebt sich die des Schwefelmetalls. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder wendet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der Röhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer andern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so mufs man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oder Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf be-

stimmt man die Menge des Metalloxydes, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann leicht die Menge des Schwefelmetalls, und auch die des Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, mufs man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron gekocht wird. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde,

die

die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süfst sie darauf aus, trocknet sie, und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren kann, so mufs die geglühte Kalkerde wie geglühte oxalsaure Kalkerde mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, pag. 15., angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, dafs die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so mufs man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, dafs die Masse nicht ordentlich zusammenfliefst. — Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück, welche, nach dem Aussüfsen, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; in der Auflösung bestimmt man dann die Menge jeder Erde nach früher angeführten Me-

thoden. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser schwefelsaurem Alkali, noch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali; man übersättigt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der sauren Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der in derselben befindlichen Schwefelsäure, die auch in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Enthält die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so wird, nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, bei der Behandlung mit Wasser, eine Spur von Bleioxyd aufgelöst. Man fällt diese aus der Auflösung, wenn man die Menge der Schwefelsäure nicht bestimmen will, unmittelbar durch etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei. Will man aber auch die Menge der Schwefelsäure in der Auflösung bestimmen, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde; zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann etwas Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Spuren von Blei als Schwefelblei gefällt werden. — Was von der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse, bei der Behandlung mit Wasser, ungelöst zurückgeblieben ist, besteht aus Bleioxyd. Man glüht dies, wenn es rein ist, in einem kleinen Porcellantiegel und bestimmt die Menge desselben; oder man löst es, wenn es andere Bestandtheile, wie z. B. Eisenoxyd, enthält, in Salpetersäure auf, und trennt es von den fremden Bestandtheilen auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. — Da mehrere im Wasser auflösliche Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so

kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und süfst das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung aufserdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalls könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben einen Ueberschufs von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall mufs in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden mufs, die Menge des Schwefelmetalls berechnet. Man könnte auch in der Auflösung des Schwefelmetalls statt des Schwefels die Menge des alkalischen Metalles bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch blofses heifses luftfreies Wasser beim Ausschlufs der Luft geschehen.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalls mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wäfsrigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem bestimmten Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalls durch Kupferchloridauflösung auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlensaures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlensaure Baryterde gefällt worden sein. Es ist daher immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren Baryterde abzugiefsen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der erstern kann die selenichte Säure vermittelst schweflichtsauren Ammoniaks als Selen gefällt werden. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn dieselben im freien Zustande als auch in Salzen vorkom-

men, kann nur auf die Weise geschehen, dafs man die concentrirte Auflösung derselben, oder die trocknen Salze, nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure so lange vorsichtig kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr bemerkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann. — In Salzen, die unlöslich im Wasser und in Säuren sind, geschieht die Trennung auf ähnliche Weise durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Es wird hierdurch nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, indem man sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällt. Will man diese Säuren nach der Methode von Berthier bestimmen (pag. 249.), so mufs vorher vermittelst verdünnter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in

wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man kann nun zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch mufs dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden. — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleunigen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, dafs dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird.

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt, und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen, und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die

Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure. Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist. Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwicke-

lung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten Säure berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sich des chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron, und dann mit dem zu untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen. Das Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wie die mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt.

Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze. — Befindet sich diese Säure oder deren Salze in concentrirten Auflösungen, so werden dieselben wie die der schweflichtsauren Salze durch starke Salpetersäure oxydirt. Man mufs hierbei Wärme anwenden, weil die Oxydation in der Kälte nicht geschieht. Man kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren, während man sie erhitzt. Die durch Oxydation der Unterschwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der Menge derselben die der Unterschwefelsäure berechnet.

Wenn man trockne neutrale unterschwefelsaure Salze auf die Weise untersucht, dafs man sie vermittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirte nicht bis zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse gegeglüht werden; denn durch diese Oxydation entstehen zweifach schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefelsaure Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man mufs des-

halb die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser verdünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmen.

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation der schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem Platintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem Kali geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt sind. Die geglühte Masse wird eben so behandelt, wie die der durch die genannten Stoffe oxydirten schweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig, bei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr Vorsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren, weil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trocknen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, dafs man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so viel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergiebt.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze. — Wenn unterschweflichtsaure Salze im festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie, wie die trocknen unterschwefelsauren Salze, vermittelst rauchender Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht oxydirt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser verdünnt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so wird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für sich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt, und aus ihr die Menge der unterschweflichten Säure berechnet.

Soll die Oxydation eines unterschweflichtsauren Salzes vermittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschehen, so mufs man dabei vorsichtiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen durch jene Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das salpetersaure oder das chlorsaure Kali mufs, mit einem Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt werden, und die Mengung noch mit dem oxydirenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydirenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen.

Ist indessen ein unterschweflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweflichte Säure weder durch Salpetersäure, oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei leicht zu befürchten, dafs selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweichen kann, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermaafsen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, dafs letztere in einem ziemlich grofsen Ueberschufs vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure

wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber, und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süfst es gut aus, was am besten mit heifsem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein mufs, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise liefse sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, dafs die Auflösung der Silberoxydauflösung verdünnt angewandt wird, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden mufs. Es würde dadurch der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so wird das gebildete Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine gröfsere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschufs vorhanden sein mufs.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Verbindungen beider entstehen, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen oder mit der Auflösung desselben ge-

kocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, dafs man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwefelmetall weifses Schwefelzink gefällt, welches, nachdem es sich vollständig gesenkt hat, sogleich abfiltrirt und mit wenigem Wasser ausgesüfst werden mufs. Man darf zum Aussüfsen dieses Schwefelzinks nicht Wasser anwenden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Es ist deshalb nöthig, das Filtriren sehr zu beschleunigen, und den Zutritt der Luft dabei so viel wie möglich vom Niederschlage abzuhalten. Nach dem Aussüfsen oxydirt man denselben vermittelst rauchender Salpetersäure, bestimmt die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall. Zu der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, das Ganze erwärmt, und die Menge der unterschweflichten Säure auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben wurde. In der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit, oder besser noch, in einer neuen Auflösung einer gewogenen Menge der Verbindung bestimmt man die Menge des Alkali's, wovon ein Theil als Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Statt des Zinkoxydsalzes darf nicht ein Kupferoxyd- oder Bleioxydsalz angewandt werden, obgleich die durch dieselben gebildeten Schwefelmetalle besser mit reinem Wasser ausgesüfst werden können, als Schwefelzink; denn von jenen Oxyden zersetzt das Kupferoxyd die unterschweflichte Säure, und das Bleioxyd bildet mit derselben ein schwerlösliches Salz. Als Zinkoxydsalz darf das schwefelsaure Zinkoxyd und auch das Chlorzink nicht an-

gewandt werden, weil dann die Bestimmung der unterschweflichten Säure mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man mufs daher neutrales salpetersaures oder essigsaures Zinkoxyd wählen.

Die Analyse der Verbindungen der unterschweflichtsauren Salze mit Schwefelmetallen kann auch auf die Weise geschehen, dafs man zu der Auflösung derselben einen Ueberschufs einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem deren Schwefelgehalt noch einmal so grofs ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf vermittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, oxydirt, und die oxydirte Masse nach der gehörigen Verdünnung mit Wasser vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich grofse Menge ab, wie man früher für die Bestimmung der unterschweflichten Säure erhalten hatte; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalls.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar

im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und berechnet aus dem Gewicht der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden mufs, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trocknifs, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlensaure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforderlich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure, die man Schwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschwefelsäure nahe kommt, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure an Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure, mit Königswasser, mit salpetersaurem oder mit

chlorsaurem Kali, um in derselben die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren, wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies geschehen ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und bestimmt die Menge derselben. Es ergiebt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich dann die Menge der Unterschwefelsäure leicht berechnen läfst.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise bestimmt werden; es mufs nur zur Bestimmung der Schwefelsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

Sind hingegen schwefelsaure Salze mit unterschweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Säuren in diesen Salzen schwerer auf ähnliche Weise ihrer Menge nach bestimmt werden, wie dies bei Mengungen von schwefelsauren Salzen mit unterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen geschehen kann. Denn wird die Auflösung, wenn sie neutral ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche indessen durch vieles Wasser vollkommen von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Eine freie Säure zur Auflösung der unterschweflichtsauren Baryterde darf nicht hinzugesetzt werden, da diese die Säure derselben in Schwefel und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine leichtere Art, in Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit unterschweflichtsauren die Säuren zu bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung der unter-

schweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nach bestimmt, und aus seinem Schwefelgehalt die Menge der unterschweflichten Säure berechnet, oder man oxydirt es durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, bestimmt die Menge der durch Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge der unterschweflichten Säure. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt der Schwefelsäure. Man zieht von der Menge derselben diejenige Quantität ab, die durch Oxydation der unterschweflichten Säure entstanden ist, und deren Schwefelgehalt eben so grofs ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber. Der Rest zeigt die Menge der Schwefelsäure an, die in der Verbindung im schwefelsauren Salze enthalten war.

XLII. Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure kann auf eine ähnliche Weise, wie die Arseniksäure, quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die, aufser Phosphorsäure, nur Salpetersäure enthält. Man setzt zu der Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der trocknen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Die Bestimmung der Phosphorsäure erfordert ebenfalls, dafs in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durch Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt wird.

Die

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann auch noch vermittelst metallischen Eisens auf die Weise geschehen, wie die der Arseniksäure nach Berthier's Methode, welche pag. 249. ausführlich beschrieben ist. Diese Methode hat den Vortheil, dafs sie in mehreren Fällen angewandt werden kann, in welchen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Bleioxyd nicht möglich ist; denn die Flüssigkeit kann, bei Anwendung der Methode von Berthier, nicht blofs Salpetersäure, sondern auch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst auch feuerbeständige Alkalien enthalten. Da die Phosphorsäure nicht wie die Arseniksäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas quantitativ bestimmt werden kann, so kann die Methode von Berthier mehr Anwendung finden bei der Bestimmung der Phosphorsäure, als bei der der Arseniksäure. Für zwei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man etwas weniger als einen Theil metallisches Eisen anwenden. Wie bei der Bestimmung der Arseniksäure, so ist auch bei der der Phosphorsäure ein Ueberschufs von Eisenoxyd nicht nachtheilig, sondern vortheilhaft. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so dafs nicht basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Die Trennung der Phosphorsäure von andern Substanzen ist manchmal mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, dafs man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure. — Auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure, kann die phosphorichte

und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden. Man setzt zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in eine kleine gewogene Platinschale, und dampft es in dieser bis zur Trocknifs ab; die trockne Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxyds ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure. — Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen mufs man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei aufbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu grofse Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim unvorsichtigen Erhitzen ein Verlust entstehen, weil sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitirt.

Die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure lassen sich erst in einer sehr concentrirten Auflösung beim Erhitzen durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiren. Will man daher jene Säuren nach der Methode von Berthier, vermittelst metallischen Eisens, quantitativ bestimmen, so mufs nach dem Zusatze von Salpetersäure die Flüssigkeit bis zu einem geringen Volum abgedampft werden. Es kann indessen dann durch's Erhitzen leicht etwas gebildete Phosphorsäure verflüchtigt werden. Dies geschieht nicht, wenn zu der Flüssigkeit aufser Salpetersäure noch salpetersaures Kali hinzugefügt, das Ganze ab-

gedampft und erhitzt worden ist. Man kann dann die oxydirte Masse in Wasser auflösen, sie mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigen, und die gebildete Phosphorsäure vermittelst Eisen bestimmen. — Es ist anzurathen, bei der Bestimmung der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure diese Methode nur anzuwenden, wenn in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Alkalien enthalten sind, in welchen Fällen die Methode, vermittelst Bleioxyd jene Säuren zu bestimmen, nicht anwendbar ist. Letztere Methode verdient übrigens bei der Abwesenheit jener Stoffe den Vorzug.

Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure. — Von der Schwefelsäure trennt man die Phosphorsäure sehr genau durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, welche, im Ueberschufs hinzugesetzt, aus einer sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde fällt, während phosphorsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde berechnet man die darin befindliche Menge der Schwefelsäure. Man kann nun zwar in der abfiltrirten Flüssigkeit den Gehalt an Phosphorsäure auf die Weise finden, dafs man die Auflösung mit Ammoniak sättigt, wodurch phosphorsaure Baryterde gefällt wird, doch erhält man so kein sehr genaues Resultat. Die phosphorsaure Baryterde wird durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht vollständig gefällt; es bleibt davon um so viel mehr aufgelöst, je saurer die Flüssigkeit war, da dann eine gröfsere Menge von Ammoniaksalz gebildet wird, welches etwas phosphorsaure Baryterde auflöst. Die Menge der nicht gefällten phosphorsauren Baryterde ist besonders dann nicht unbedeutend, wenn freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung war. Die phosphorsaure Baryterde ist in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak so auflöslich, dafs eine Auflösung von Chlorbaryum, zu einer Auflösung von Phosphorsäure, die zugleich eine sehr grofse Menge Chlorwasserstoffsäure enthält, gesetzt, und mit Ammoniak über-

sättigt, oft gar keinen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde giebt. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in der Flüssigkeit nach Abscheidung der Schwefelsäure kann dann am besten vermittelst Eisens, nach der Methode von Berthier, geschehen, nachdem man aber vorher den Ueberschufs des hinzugesetzten Baryterdesalzes vermittelst verdünnter Schwefelsäure aus der Auflösung entfernt hat.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks und des Selens, so wie vom Telluroxyd. — Die Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die Säuren des Arseniks als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure nicht dadurch verändert wird. Man bestimmt dann aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge der arsenichten Säure oder der Arseniksäure auf die Weise, wie es oben, p. 245., angegeben worden ist. Will man in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Phosphorsäure bestimmen, so kann dies durch Bleioxyd nach der oben angegebenen Methode geschehen. Es versteht sich indessen, dafs in der Auflösung nur Salpetersäure, und keine solche Säuren zugegen sein dürfen, die mit dem Bleioxyd feuerbeständige Salze bilden; auch mufs jede Spur von Schwefelwasserstoff vorher auf's sorgfältigste aus der Flüssigkeit entfernt werden. Fast besser indessen, als durch Bleioxyd, geschieht in diesen Fällen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst metallischen Eisens.

Auf dieselbe Weise wie von den Säuren des Arseniks könnte die Phosphorsäure vom Telluroxyd und von der selenichten Säure getrennt werden, wenn diese mit Phosphorsäure zusammen in Verbindungen vorkommen sollten, doch würden sie sich wohl noch besser durch Behandlung mit schweflichter Säure abscheiden lassen.

Von der Selensäure kann die Phosphorsäure auf dieselbe Weise wie von der Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man salpetersaure Baryterde wählen mufs, getrennt werden. Ist aber Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt worden, so mufs durch's Erhitzen mit einem Ueberschufs dieser Säure die Selensäure zu selenichter Säure reducirt, und diese durch schweflichte Säure gefällt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so löst man eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht, wenn Bleioxyd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man auf die Weise, wie es früher angegeben ist, und bestimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt sich dann am besten aus dem Verlust; sonst kann derselbe auch nach vollständiger Entfernung jeder Spur von Schwefelwasserstoff vermittelst Eisens bestimmt werden.

Wenn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd verbunden ist, so kann man auf eine andere Weise verfahren. Man löst dann die Verbindung nur in Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnet man die Menge des Silberoxyds, woraus sich dann die der Phosphorsäure ergiebt, wenn man dieselbe nicht noch vermittelst Eisens bestimmen will.

Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt man dies durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflösung Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure

Bleioxyd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auflösung ganz unauflöslich ist. Man süfst dasselbe mit Weingeist aus. Aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds berechnet man die Menge des Bleioxyds, woraus sich die der Phosphorsäure durch den Verlust ergiebt.

Trennung der Phosphorsäure von der Arseniksäure und den genannten Oxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander, und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der andern Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, um blofs das Metalloxyd als Schwefelmetall niederzuschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschufs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflösen. Da

schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaafsregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen, wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so dafs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Sil-

bers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäfsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu untersuchen, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Urans und des Nickels. — Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch gut aus einer ammoniakalischen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, wie die Oxyde des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Man könnte die Verbindung des Nickeloxyds mit der Phosphorsäure wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon pag. 105. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Auch bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxyd kann diese Methode nicht gut angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in einer solchen Verbindung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder kohlensauren Natron in einem grofsen Platintiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das entstandene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auflöst, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Man süfst diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergiebt sich dann aus dem Verlust. — Man mufs immer die ungelöst zurückgebliebenen Metalloxyde in Chlorwasserstoffsäure auflösen und wiederum fällen, weil sie ge-

wöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Alkali enthalten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxyd auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxyd-Kali oder Natron zurück; man muſs es in Chlorwasserstoffsäure auflösen und durch Ammoniak fällen. Der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glühen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode bedient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxyden durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde, in kohlensaurem und auch in reinem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Besser ist es indessen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, da diese Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. In einer neutralen Auflösung trennt man die Phosphorsäure von der Chromsäure vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, von welcher nur die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde, nicht aber die Chromsäure gefällt wird. Die phosphorsaure Kalkerde wird abfiltrirt, ausgesüſst, geglüht und ihrem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen ist sie neutrale phosphorsaure Kalkerde, und der Gehalt an Phosphorsäure kann aus dem Gewichte derselben berechnet werden. Besser ist es indessen, den Gehalt an Phosphorsäure in ihr noch zu bestimmen, was nothwendig ist, wenn die Auflösung, aus welcher sie gefällt worden ist,

nicht neutral, sondern sauer war, und deshalb durch Ammoniak neutralisirt werden mufste. Die Methode, nach welcher man den Gehalt der Phosphorsäure in der phosphorsauren Kalkerde bestimmt, wird weiter unten angegeben werden.

Eine saure Auflösung, in welcher die Phosphorsäure von der Chromsäure getrennt werden soll, wird mit Ammoniak gesättigt, und dann mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Hat man sie mit Ammoniak etwas übersättigt, so mufs die phosphorsaure Kalkerde rasch, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. — Ist die Auflösung alkalisch, und enthält sie kohlensaures Alkali, so mufs sie mit Salpetersäure übersättigt, und längere Zeit, am besten 24 Stunden, an einen mäfsig erwärmten Ort gestellt werden, damit alle freie Kohlensäure vollständig entweiche. Man sättigt sie darauf mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, um dasselbe von der Kalkerde zu trennen, wie dies pag. 242. angeführt worden ist. Man bestimmt die Menge des Chromoxyds und berechnet daraus die der Chromsäure.

Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde auf die Weise statt finden können, dafs man durch Schmelzen mit Kalihydrat das Chromoxyd in der Verbindung in Chromsäure verwandelt, und die Trennung desselben von der Phosphorsäure auf die so eben angeführte Methode bewerkstelligt. Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde vermittelst Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron auf dieselbe Weise statt finden können, wie die des Nickeloxyds, des Uranoxyds und anderer Oxyde, die in Auflösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich sind, wenn das Glühen

beim Ausschlufs der Luft geschehen könnte, durch welche ein Theil des Chromoxyds in Chromsäure verwandelt wird, welche sich bei der nachherigen Behandlung der geglühten Masse mit Wasser mit dem phosphorsauren Alkali auflösen würde.

Trennung des Phosphors von den Metallen. — Die Verbindungen des Phosphors mit solchen Metallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, übergiefst man mit Salpetersäure oder Königswasser, und erwärmt sie damit; sie lösen sich dann vollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthalten, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auflösung eines phosphorsauren Metalloxydes. Es giebt indessen nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu Phosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können diese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor vereinigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure das Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme, angegriffen.

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Trennung der Phosphorsäure von den nicht alkalischen Erden ist oft mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet mit ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähnlich sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Verbindung, die in der Natur vorkömmt; um beide von einander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. III. pag. 204.), die Verbindung mit kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolzene

Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem löst sich phosphorsaures und kohlensaures Natron auf, während Yttererde zurückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Ganz besonders schwierig ist es, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen reine Kaliauflösung ungefähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden, da die phosphorsaure Thonerde in einer Auflösung von kohlensaurem Natron auflöslich ist. Nach Berzelius (*Annales de Chimie et de Physique, T. XII. pag.* 15.) geschieht die Analyse dieser Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöthige Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf wird sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemengt, und während einer halben Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge so, daſs es aus zwei Theilen der Verbindung, $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlensauren Natrons besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, paſst hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so gut fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die geglühte Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und süſst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure, verbunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselsaurem Natron hat sich noch mit aufgelöst; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läſst sie damit digeriren. Den so erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt man mit der durch

Wasser nicht gelösten Masse. Diese übergiefst man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zur vollkommenen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man nun gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Sind noch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure bestimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich in der Verbindung keine andere Säure neben derselben befindet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will man indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie es sich thun läfst, unmittelbar bestimmen, so mufs man Methoden anwenden, die weiter unten werden beschrieben werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's Jahrb., T. XXIV. pag. 127.), ist folgende: Man löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselsaurem Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu. Man erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit Wasser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt; hierbei setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte bis zur Trocknifs ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze

Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde. — Ob die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde auf die Weise genau kann ausgeführt werden, dafs man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, ist noch nicht durch Versuche ausgemacht worden.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden, und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf. Wenn nun die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich auf diese Weise aus dem Verluste. — Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet. Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt. — Es ist oben schon angeführt worden, dafs die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyd auf eine ganz ähnliche Weise untersucht werden können.

Trennung der Phosphorsäure vom Kali und Natron. — Wenn die Phosphorsäure mit diesen beiden

Alkalien verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach Mitscherlich (*Annales de Chimie et de Physique, T. XIX. pag.* 369.), am besten auf die Weise, dafs man die Menge der Base bestimmt, und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphorsauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn die analysirte Verbindung eine saure phosphorsaure ist, da die Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen, doch ist es besser, und mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Salz gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Alkali's; wenn dies nicht mit grofser Genauigkeit geschehen kann, wie z. B. beim kohlensauren Kali, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht des Chlormetalls oder des schwefelsauren Salzes den Alkaligehalt der phosphorsauren Verbindung. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich dann durch den Verlust. — Zur Fällung der Phosphorsäure kann man statt des essigsauren Bleioxyds nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosphorsaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; auch wird die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, wenn die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ein saures Salz ist, und deshalb Ammoniak zur Auflösung derselben

gesetzt werden mufs. Die überschüssig zugesetzte Baryterde kann nicht so gut durch kohlensaures Ammoniak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werden; fällt man sie durch Schwefelsäure, und hat man vorher Ammoniak zu der Auflösung des phosphorsauren Salzes hinzugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut forttreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

Trennung der Phosphorsäure vom Lithion. — Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann, wenn Natron noch zugegen ist. Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 247.) hat sich folgender Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen. Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit der doppelten Menge kohlensaurer Kalkerde in einem Platintiegel gemengt und zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulver gerieben und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit enthält dann Kalkerde und die ganze Menge der Alkalien im kohlensauren Zustande, während phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Es wird nun die Flüssigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsaure Kalkerde abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs verdunstet, und die trockne Masse geglüht. Das so erhaltene kohlensaure Alkali wird geglüht und gewogen. War noch Natron, oder auch Kali zugegen, so werden diese vom Lithion nach Methoden getrennt, die pag. 8. angegeben worden sind.

Trennung der Phosphorsäure von mehreren Basen in zusammengesetzten Verbindungen. — Die Untersuchung der phosphorsauren Verbindungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zugleich enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefel-

felwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen lassen; z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyde und zugleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchung geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine gewogene Menge der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Alkali und das entstandene phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen die Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelöst zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeben worden sind. Auf diese Weise kann indessen in phosphorsauren Verbindungen die Thonerde nicht von solchen Metalloxyden getrennt werden, die nur aus neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden.

Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten, die Basen von einander zu trennen, bedient sich Berzelius (Jahresbericht 1822, pag. 121.) einer Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil. Journ., T. VI. pag.* 300.) zur Scheidung des Eisenoxyds von andern Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die Verbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure oder durch Chlorgas zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, dafs eine Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann; hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phosphorsaure Kalkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode gründet sich darauf, dafs die neutralen Eisenoxydsalze durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber durch die kleine Menge von freier Säure noch etwas Eisenoxyd aufgelöst bleiben kann, so mufs man zu der abfiltrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie noch einmal kochen, bis sie

so wenig sauer geworden ist, dafs darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann. Da das gefällte basische Eisenoxydsalz oft geneigt ist, durch's Filtrum zu gehen, so hat es Berzelius für vortheilhaft gefunden, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen aufgelöster Hausenblase zu klären, wodurch das Eisenoxyd zusammenhängend wird. Das gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphorsäure enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung sättigt man mit Ammoniak und fällt durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisenoxyd als Schwefeleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt man die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze mufs überhaupt noch berücksichtigt werden, dafs zwar alle saure, neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure in Säuren auflöslich sind, dafs aber sehr viele saure phosphorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn sie geglüht worden sind. Diese können auf die Weise zerlegt werden, dafs man eine gewogene Menge davon mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Kali oder Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Mit weniger Umständen ist folgendes Verfahren verbunden: Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine gewogene Quantität davon in eine etwas grofse Platinschale; dann übergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch mufs man darauf sehen, dafs nicht der ganze Ueberschufs an Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkommen auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei fast allen Scheidungen der Phosphorsäure von

den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt worden sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauigkeit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; unstreitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindungen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der Base mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphorsäure aus dem Verluste gefunden wird. In manchen Fällen indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Basen vorhanden sind, kann es nothwendig oder doch von Nutzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar zu bestimmen.

Hat man die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch längeres Erhitzen jede Spur von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man die Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu bestimmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit dessen Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung bildet. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium. Die Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phosphorsäure wohl am besten nieder; es ist dann gut, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen. Hat man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt, es muſs dann aber die phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie sonst leicht durch kohlensaure Erde verunreinigt wird. Es ist schon oben angeführt, daſs die phosphorsaure Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakalische Salze enthält, nicht ganz unlöslich

ist. Da die phosphorsaure Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint, so bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcalcium, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphorsäure. — Zweckmäfsiger würde es sein, die Phosphorsäure in der von den Metalloxyden getrennten Flüssigkeit vermittelst Eisens nach der Methode von Berthier zu bestimmen.

Sind die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt worden, so macht man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und erwärmt sie so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff verjagt ist. Hierauf scheidet man den ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die Phosphorsäure auf die eben beschriebene Weise.

Enthält die Auflösung, aus welcher die Phosphorsäure gefällt werden soll, kohlensaures Alkali, oder auch reines Alkali, so mufs man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen, und dann längere Zeit, ungefähr 24 Stunden, lose bedeckt hinstellen, damit die freie Kohlensäure vollständig entweichen kann. Die Fällung der Phosphorsäure aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Chlorcalcium geschieht dann am besten in einem Glase, das durch einen Kork verschlossen werden kann; hierdurch wird der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten, und die Bildung der kohlensauren Kalkerde ganz verhindert. Man läfst die phosphorsaure Kalkerde sich in der Flasche gehörig senken, und filtrirt zuerst die darüber stehende Flüssigkeit; hierauf bringt man die phosphorsaure Kalkerde auf's Filtrum, und süfst sie aus.

Man kann nie mit Sicherheit wissen, wie der Niederschlag zusammengesetzt sei, welcher durch Bleioxydsalze, durch Chlorbaryum, oder durch Chlorcalcium in Auflösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist; es darf daher nie aus dem Gewichte der erhaltenen Fällung die Menge der darin befindlichen Phosphorsäure berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall, wenn man durch

Chlorbaryum oder Chlorcalcium phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Niederschlag besteht dann aus Mengungen von neutralen und basischen Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist daher durchaus nothwendig, in den erhaltenen Niederschlägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Dies geschieht auf dieselbe einfache Weise, die schon oben angeführt worden ist. Man glüht die Menge des erhaltenen Niederschlags; nach dem Glühen behandelt man denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit Wasser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus Phosphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd oder Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt, so nimmt man Spiritus statt des Wassers. Hierauf bestimmt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Verbindung, und berechnet aus diesem die Menge der Baryterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus sich dann die Quantität der Phosphorsäure ergiebt, die in dem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen verbunden war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum oder eines Bleioxydsalzes wird noch unsicherer, wenn in der Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist. Es kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht entfernt werden, da hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus der sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt wird; doch läfst sich dann, aus oben angeführten Gründen, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwe-

felmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen, und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trocknifs ab, glüht den trocknen Rückstand und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewicht der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde mufs man sehr vorsichtig sein; es mufs nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschufs richtet sich nach der Menge der Phosphorsäure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens, bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, aufser der phosphorsauren Baryterde, noch durch den Zutritt der Luft kohlensaure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekömmt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch reines Kali (pag. 253.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so grofsen Ueberschufs

von Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (pag. 254.).

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure in ihren Verbindungen. — Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge der Säure in denselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben gegeben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergiefst man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsauren Verbindungen neutrale phosphorsaure Salze; aus den neutralen unterphosphorichtsauren Verbindungen entstehen hingegen zweifach phosphorsaure Salze. — Die quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Verbindungen derselben in Wasser oder in Säuren aufzulösen, und in der Auflösung allein die Menge der Basen zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphorichtsaure Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitzen nicht verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselben nothwendig ist, so findet man auf diese Weise die Menge der phosphorichten Säure und des Wassers zusammengenommen. Man mufs daher eine gewogene Menge der phosphorichtsauren Verbindung zu einem phosphorsauren Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und

bestimmt in demselben die Menge der Base. Hierdurch erfährt man zugleich die Menge der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge der phosphorichten Säure, die oxydirt worden ist, berechnet. Wenn man nun so die Menge der Base und der Säure in der phosphorichtsauren Verbindung gefunden hat, ergiebt sich die Menge des darin befindlichen Wassers durch den Verlust. — Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Verbindungen derselben mit den andern Basen lösen sich nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsauren Salze sind alle in Wasser auflöslich; es können daher die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese durch Fällungsmittel niedergeschlagen, die oben in den Abschnitten, in welchen von ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. — Will man in diesen Salzen die Menge der Säure und die des Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber nur ein Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung erforderlich ist, bestimmen, so übergieſst man eine gewogene Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trockniſs ab; die trockne Masse wird dann geglüht. Hierdurch wird die unterphosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und bestimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man dann die der unterphosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet man auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stöſst man jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unterphosphorichtsauren Salze werden durch Behandlung mit Sal-

petersäure in zweifach phosphorsaure Salze verwandelt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, und daher sich schwer zersetzen lassen. Um sie auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit Schwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, oder man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpetersäure, zu den unterphosphorichtsauren Salzen eine gewogene Quantität von Base hinzu.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Phosphors, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Befinden sich Phosphorsäure und phosphorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen derselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folgende Weise sehr genau geschehen. Man giefst die Flüssigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein mufs, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn giefst man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden mufs. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man mufs nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren, weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäfsigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann die Menge der phosphorichten Säure oder die der unterphosphorichten Säure, welche in Phosphorsäure verwandelt worden sind. — Eine andere Menge der zu un-

tersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben, pag. 322., gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuch weiſs, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerflieſsen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, daſs in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder, wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, macht die Auflösung im erstern Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.

XLIII. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit kann man nur auf die Weise bestimmen, daſs man die Auflösung ganz bis zur Trockniſs abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so muſs diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Während des Eintrocknens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen

der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringern Volumen fortgesetzt, und läfst dann dieselbe erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte. Die Kieselsäure ist aber in diesem Zustande noch nicht ganz unlöslich im Wasser; erst wenn diese Gallerte bis zur völligen Trocknifs abgedunstet wird, so bleibt, wenn man dann die trockne Masse mit Wasser übergiefst, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüfst und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen mufs sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt und nach dem Erkalten gewogen. Läfst man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als viele andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Es ist im ersten Theile dieses Werkes, pag. 226., ein Verzeichnifs von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt werden können.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vieles einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich eine etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen

nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nachtheile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird, ohne Zusatz von Wasser, fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem tarirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheitzten Stubenofens, erwärmt. Man mufs sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Verbindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt werden. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindungen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch starkes Erhitzen und Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen.

Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergiefst sie darauf mit Chlorwasserstoffsäure. Die verschiedenen Verbindungen der Kieselsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen geschieht die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure scheidet sich als Gallerte aus, und absorbirt, wenn keine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gallertartige, trockne Masse entsteht. Andere Verbindungen werden zwar auch im fein gepulverten Zustande leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der Zersetzung die Kieselsäure als zartes, flockiges Pulver ab und bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen der Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure nur schwer zersetzen, und müssen im sehr

fein zertheilten Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die Zersetzung erfolgt.

Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man mit etwas Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, mufs man untersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch die Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen durch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf eine einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe gegen den Boden und gegen die Wände des Gefäfses; hört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist die Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das Gekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird man in diesem Falle finden, dafs unter der flockigen Kieselsäure ein schwereres Pulver liegt. Man mufs dann die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure abgiefsen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quantität Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen, die leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen in den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremdartigen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden Verbindung eingesprengt waren und sich nicht durch Säuren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man wiederholt durch Wasser die leichtere Kieselsäure ab, so dafs das unzersetzte Pulver im Gefäfse zurückbleibt. Diese Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht viele Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf im Gefäfse, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man von dem der zur Untersuchung angewandten Verbindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt, und darauf ausgesüfst. Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtrum, doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fortgesetzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fällen sich leicht aussüfsen läfst. Nach dem Auswaschen wird

sie gut getrocknet und in einem tarirten Platintiegel geglüht; gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem Deckel gut verschlossen und mit der Kieselsäure gewogen. Auf diese Weise erhält man indessen nicht die ganze Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindung enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, die aber ein Procent nicht übersteigt, ist noch in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben, und wird mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalten sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist indessen in den meisten Fällen unzweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden mufs. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgeschieden werden müssen, so ist in diesem Falle die Operation des Eintrocknens unnöthig, und mufs, abgesehen davon, dafs sie beschwerlich ist, vorzüglich deshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf deshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die

warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren, doch lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas davon im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen; auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise von einander, wie es oben, pag. 70., angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, dafs man die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft,

und die trockne Masse längere Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorwasserstoff-Ammoniak und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so ist die Bestimmung beider schwieriger, und mufs auf die Weise geschehen, wie es pag. 30. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so wird, nach Abscheidung der Kalkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali bestimmt.

Hierbei ist nun noch zu erinnern, dafs die meisten der im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine Menge von Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Diese filtrirt man von der Auflösung ab, und süfst sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese Weise bekömmt man noch bei der Auflösung von 3 bis 4 Substanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen, wie es oben schon angeführt worden ist, nur kaum ein Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen pflegt man diese ganz zu übersehen. Am mehrsten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt worden ist, wobei man sich indessen eines kohlensauren Kali's mufs bedient haben, das ganz frei von Kieselsäure ist. Die Menge derselben kann oft beinahe ein Procent betragen. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxydes erhält man weit weniger Kieselsäure, und die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat, Idocras und Epidot, können, nach v. Kobell, nachdem sie geglüht oder geschmolzen worden sind, im nachher gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte. Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden abgeschieden. Die mit kohlensaurem Kali geschmolzene Masse läfst sich dann durch Behandlung mit Säuren vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf zu sehen, dafs die kieselsaure Verbindung auf's feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst in grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln, und auf einem harten Stein oder einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glaubt, dafs ein grofser Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, giefst man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glas-

stabe um, und läfst es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das im Wasser suspendirte Pulver läfst man vollständig sich absetzen; wenn dies geschehen ist, giefst man das Wasser davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgegossenen Wasser schwimmt nur noch wenig der gepulverten Verbindung; will man dies erhalten, so mufs die Flüssigkeit verdampft werden, da es durch Filtration nicht davon getrennt werden kann.

In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die zu untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer gröfseren Menge Wasser in dem Mörser zu übergiefsen; nach dem Umrühren saugt man dann das Wasser mit dem darin suspendirten Pulver in eine, an beiden Seiten offene Glasröhre auf, und schüttet es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers, und wird wieder gerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat ist, kann man wohl annehmen, dafs sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur selten statt findet, so mufs dies der Fall gewesen sein. Dies ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achats sich schwer bestimmen läfst. Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das im Mörser zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nachher aus der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses aber sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit geschehen kann, so ist es fast besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, worauf grofse Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen wer-

den können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher etwas weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her. Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, so wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nachher von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem der zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbindung abgezogen.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, wie man zur Analyse bestimmt, in einen kleinen tarirten Platintiegel, und trocknet oder glüht dies in demselben gelinde so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Enthielt die Substanz Eisenoxydul, oder ein anderes Oxyd, dessen Zusammensetzung durch das Glühen verändert wird, so darf man vor dem Wägen das Pulver nicht glühen, sondern nur trocknen. Das gewogene Pulver schüttet man sorgfältig in einen gröfseren Platintiegel; nach dem Herausschütten bleibt eine höchst geringe Menge des Pulvers noch in dem kleinen Tiegel zurück, wefshalb dieser nachher wieder gewogen werden mufs. Man wird finden, dafs gewöhnlich nur einige Milligramme noch darin enthalten sind, die man dann von dem Gewichte des zu analysirenden Pulvers abzieht.

Das Pulver wird in dem grofsen Platintiegel sehr sorgfältig mit dem drei und ein halbfachen oder vierfachen Gewichte desselben an reinem kohlensauren Kali, welches vorher in einem erwärmten Mörser mufs zerrieben worden sein, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstab, und mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung auf's innigste erfolgt ist, und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind; auch darf man mit dem Mengen nicht zu lange säumen, weil sonst das kohlensaure Kali feucht wird. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trocknen Feder davon abgestrichen.

Statt des kohlensauren Kali's kann auch kohlensau-

res Natron angewandt werden; doch darf dies nur dann geschehen, wenn die kieselsaure Verbindung keine Talkerde enthält, weil die Gegenwart des Natrons in den Fällen Irrungen bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde verursachen kann, wenn dieselbe durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt werden soll, weil dann die gefällte kohlensaure Talkerde Natron enthalten könnte (pag. 26.).

Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen und in einen Windofen zwischen Kohlen gestellt. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so dafs der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der Glühhitze ausgesetzt wird. Da ein Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen oft dadurch beschädigt wird, dafs er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden aus der Asche der Kohlen entsteht, und sich schwer von der äufseren Oberfläche des Tiegels fortschaffen läfst, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel, der aber nicht die gewöhnliche conische, sondern eine cylindrische Form haben mufs, und setzt einen passenden Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man zugleich, dafs der Platintiegel nicht umfallen kann, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlensauren Kali die Masse im Tiegel vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Man kehrt nun den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen und in das Glas zu schütten. Dies gelingt sehr gut, wenn die Masse blofs zusammen-

gesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut gelingt es, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ungeachtet des Biegens, eine grofse Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und spült so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können leichter durch Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch mufs man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein zu starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies selbst der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, macht man die über derselben stehende Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei mufs man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Wenn das starke Brausen aufgehört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein grofser Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn man eine grofse Menge kohlensauren Kali's angewandt,

und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, besonders auch, wenn die Substanz nur wenig Kieselsäure enthält. Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende Substanz vollständig durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäfses; unzersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehenden kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kieselsäure wird bis zur Trocknifs abgedampft; es kann dies in einer Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in einer Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium oder Chrom vorhanden sind, mufs man die Flüssigkeit immer in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdampfen geschieht auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze, die besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf. Das Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die Flüssigkeit vor Staub zu bewahren, mufs sehr oft erneuert werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlorwasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, dafs sie anfängt dickflüssig zu werden, so mufs man nur eine äufserst gelinde Hitze anwenden, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure kann bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verursachen, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man hingegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze beschleunigen, so mufs man während des Abdampfens die dickliche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren. Es wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis das Abgedampfte vollkommen trocken geworden ist. Nach dem Erkalten wird die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hierauf übergiefst man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile der Substanz, mit

Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüfst; hierauf läfst man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann, und bestimmt das Gewicht derselben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es pag. 351. bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, so hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt, wefshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüssig ist, und aus anderen Rücksichten ganz vermieden werden mufs.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse anfängt trocken zu werden und die Hitze verstärkt wird, ihre Säure verlieren, und dadurch in Wasser unlöslich werden. Die Talkerde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorzüglich durch starkes Eintrocknen gröfstentheils in Wasser unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nachher in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber durchaus nicht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist.

Es findet dies nie statt, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockne Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlensaures Kali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten andern Bestandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwendet man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten ein, die besonders Ursache davon sind, daſs man nach den meisten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden sind, nie mit der gröſsten Genauigkeit die richtige Menge der Alkalien erhalten kann, sondern fast immer weniger bekömmt, als in der Substanz wirklich enthalten ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in solchen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es sollen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich, bei gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können. Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder durch kohlensaure Baryterde, oder durch Fluſsspath, oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst kohlensaurer Baryterde. — Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure Baryterde zersetzen, so muſs man sie vorher auſser-

ordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Kali zersetzt werden soll. Man wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und mengt sie auf's innigste in einem Platintiegel mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der Auflösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie dann noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden. Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde mufs aufserordentlich genau geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus dem Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommeneren Mengung, mit allen Theilen des Pulvers in Berührung kömmt; durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird daher die Verbindung fast immer vollkommen zersetzt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, sondern sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle von kohlensaurer Baryterde umgeben ist. Man mufs daher beim Mengen mit vieler Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden.

Der Platintiegel wird nach der Mengung einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein mufs, als wenn zur Zersetzung kohlensaures Kali würde angewandt worden sein. Je stärker die Hitze hierbei ist, desto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali wäre geschmolzen worden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein Becherglas geschüttet und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure

mufs indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu grofsem Ueberschufs angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich sehr schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch die Säure erfolgt ist, mufs man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden ist; es pflegt dies sehr oft der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlensauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Es ist dann beinahe besser, wenn man eine hinreichende Menge von der zu untersuchenden Substanz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies nicht, so mufs man durch Schlämmen die leichte, flockig ausgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird dann dem Gewichte nach bestimmt, und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn die Zerlegung durch kohlensaure Baryterde bewirkt worden ist, gröfser als wenn kohlensaures Kali zur Zersetzung genommen wird; es hat sich jedoch immer noch eine bedeutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuscheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben, pag. 358., beschrieben worden ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommenen Trocknifs ab. Die trockne Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure benetzt, und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hierauf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man mufs nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen dann die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander

überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dafs die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlensaures Kali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man mufs sich hüten, einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die grofse Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüfst; es mufs das Aussüfsen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr grofs, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüfsen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süfst sie nur so lange aus, bis man glaubt, dafs alles schwefelsaure Alkali ausgesüfst sei.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlensaures Kali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze

verflüchtigt werden, und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trocknen Masse mufs man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockne Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in Kochen; hierbei sprützt es ziemlich stark, und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockne Masse zu glühen, legt man sie zuerst am besten in eine geräumige Platinschale, weil in dieser am wenigsten durch Sprützen verloren gehen kann; wenn dann fast alle flüchtige Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale oder einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trocknifs ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so mufs man während des Glühens festes kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen; man erhält dann neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Alkali's noch schwieriger und mit noch

mehr Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und dann an feuerbeständigen Bestandtheilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösung der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorher durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einander, wie es oben, pag. 30., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsauren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dann nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung, und nach dem Glühen der trocknen Masse das Alkali als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben ziemlich grofs ist, so wird beim Aussüfsen immer mehr oder weniger davon aufgelöst; die aufgelöste kohlensaure Baryterde wird durch die Gegenwart des Chlorwasserstoff-Ammoniaks in der Flüssigkeit in Chlorbaryum verwandelt, so dafs das erhaltene alkalische Chlormetall immer Chlorbaryum enthält.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst salpetersaurer Baryterde. — Statt der kohlensauren Baryterde hat man sich früher zu gleichem Zwecke der salpetersauren Baryterde bedient; die Anwendung derselben ist aber mit mehr Schwierigkeiten verbunden. Die salpetersaure Baryterde zersetzt

sich beim Glühen, und die entstehende reine Baryterde bewirkt allein nur die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Substanz. Da die reine Baryterde indessen beim Glühen die Platintiegel beschädigt, so ist man genöthigt, die Zersetzung in einem Silbertiegel vorzunehmen, welcher aber keine sehr starke Hitze erträgt. Hat man ferner den gröfsten Theil der geglühten Masse durch Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht, und wendet man Chlorwasserstoffsäure an, um sie vollständig von den Wänden des Tiegels los zu machen, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure Chlorsilber. Das Unangenehmste bei dieser Zersetzung ist indessen der Umstand, dafs die salpetersaure Baryterde, wenn sie durch Glühen zersetzt wird, aufserordentlich leicht über den Rand des Tiegels steigt. Am besten wird dies noch auf die Weise verhindert, dafs man zuerst die Mengung des zu untersuchenden Pulvers mit der gepulverten salpetersauren Baryterde (die vorher so stark erhitzt worden ist, dafs sie nicht mehr decrepitirt) im Silbertiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anfangs sehr gelinde, nach und nach aber stärker erhitzt, und damit so lange anhält, bis das Steigen der Masse aufgehört hat, und die salpetersaure Baryterde fast vollständig zersetzt worden ist. Hierauf stellt man den Tiegel zwischen Kohlen, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse dann erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlensaurer Baryterde behandelt worden wäre.

Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene Baryterde kräftiger wirkt, als die kohlensaure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmäfsig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei

solchen, die der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Flufsspaths. — Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Flufsspath quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz in einer Platinschale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Flufsspath, der frei von metallischen Beimengungen sein mufs. Es ist nicht nöthig, den Flufsspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäfses, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird dann verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, wefshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröfstentheils ungelöst zurückbleibt. Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäfsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst diese eine Stunde hindurch oder länger kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, giefst mehr Wasser hinzu, und läfst es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüfst.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüfst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüfsungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so mufs man mit dem Aussüfsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüfsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüfsungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt werden. Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der grofsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschufs von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, dafs sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und des Eisenoxyds; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Kali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dafs noch fast immer im Niederschlag Kalkerde enthalten ist. Es ist daher nöthig, denselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Thonerde und das Eisenoxyd noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, welches noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wird. Das Glühen der trocknen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks

hier

hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Platinretorte, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flufsspaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flufsspath aufgeschlossen wird, da im letztern Fall das Aussüfsen der grofsen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man mufs sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert. Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flufsspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein mufs; es wird dieser in dem untern Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den oberen Theil der Retorte auf den untern, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte mufs die Oberfläche des Wassers so berühren, dafs ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiermit so lange fort, bis die wäfsrige Säure im Platin-

tiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken.

Mit dieser Säure übergiefst man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, dafs die Säure gewöhnlich in's Kochen kömmt und ein Sprützen veranlafst, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäfse würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei einer anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trocknifs abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure geht erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale auf dem Boden schwach glühen mufs. Nach dem Erkalten wird die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit eingewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch Alles, bis auf einen geringen Rückstand an Kieselsäure, aufgelöst wird, welche nicht vollständig, wegen Anwesenheit von Wasser, als Kieselfluorgas entweichen konnte. Die Kieselsäure läuft beim Filtriren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn diese indessen vorher erwärmt wird, läfst sie sich sehr gut filtriren. Oft ist indessen ein oft wiederholtes Filtriren nöthig, um die Kieselsäure vollständig von der Flüssigkeit zu trennen.

Die abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig be-

stimmt werden; da indessen die schwefelsaure Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so mufs der unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgesüfst werden, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufgelöst worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali verjagt werden mufs, nur sehr gering sein kann.

Es werden indessen nicht alle kieselsäurehaltige Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung gleich daran bemerken, dafs beim Uebergiefsen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlensaures Kali widerstehen, hat man Ursach, zu glauben, dafs sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an feuerbeständigem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit salpetersaurer Baryterde.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, dafs die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält.

Da die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor andern Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, kieselsäurehaltige Verbindungen, wenn dieselben auch keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkuug der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung vermittelst kohlensau-

ren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar und nicht durch den Verlust die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kali- oder Natronhydrat. — Es mufs nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Kali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr grofse Härte aus, wefshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, dafs dabei etwas von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Ich habe schon oben, pag. 354., davon gesprochen, wie sie noch am besten bestimmt wird. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäfsrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockne Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes Kalihydrat an, sondern übergiefst das fein geschlämmte Pulver in einem grofsen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kennt, und dampft, unter beständigem Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zur Trocknifs ab, worauf man

die eingetrocknete Masse glüht. Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen wird. Während des Glühens sprützt die Masse, weſshalb im Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden muſs. Wenn das Kochen aufgehört hat, glüht man dann die Masse so stark, wie es der Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber.

Diese groſsen Nachtheile, die bei der Anwendung des Kalihydrats statt finden, hat Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. IV. pag. 132.) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man läſst ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas mehr als einen Theil Kalihydrat oder Natronhydrat. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmälig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, daſs der Tiegel weiſs glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zersetzt worden wäre.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so muſs man nie ver-

säumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies mufs besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anzuwenden pflegt, besteht darin, dafs man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbenloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von andern Stoffen. Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer, und nur durch Kalihydrat zerlegen läfst, so mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf diese Weise nicht ausmitteln läfst; denn es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne dafs dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man mufs dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlensauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trockne Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte

chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kieselsäure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn vorzüglich die kieselsäurehaltigen Substanzen lassen sich oft durch kohlensaures Kali, und selbst durch Kalihydrat nicht vollkommen zersetzen, welche eine zu grofse Menge von Thonerde enthalten.

Die Kieselsäure, welche aus Verbindungen abgeschieden ist, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind, mufs ganz besonders noch auf ihre Reinheit untersucht werden. Wenn die Zersetzung der Verbindung nicht ganz vollständig gewesen ist, oder wenn dieselbe mit kleinen Antheilen anderer kieselsaurer Verbindungen innig gemengt war, und diese nur unvollkommen, nach der pag. 349. angeführten Methode, vermittelst Schlämmen getrennt worden sind, so findet sich die ganze Menge davon in der abgeschiedenen Kieselsäure, welche indessen sich davon sehr gut durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron trennen läfst. Man übergiefst die Kieselsäure, nachdem sie geglüht und gewogen worden ist, mit einer Auflösung des kohlensauren Alkali's, und kocht sie damit. Es geschieht dies am besten in einer Platinschale. Nach dem Kochen läfst man die Flüssigkeit erkalten. Hat sich die ganze Menge der Kieselsäure aufgelöst, so war sie vollkommen rein. Ist dies indessen nicht der Fall, so läfst man die kleinen Mengen der ungelösten Substanz sich gut absetzen, giefst die klare Auflösung ab, und kocht das Ungelöste mit einer neuen Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, bis dafs nichts mehr davon aufgelöst wird. Man filtrirt alsdann das Unaufgelöste, süfst es aus, bestimmt das Gewicht davon, und zieht es von dem der Kieselsäure ab. — Man nimmt zu diesem Ver-

suche ein solches Uebermaafs von kohlensaurem Alkali, dafs nach dem Erkalten die Auflösung der Kieselsäure nicht gelatinirt.

Die Kieselsäure, die aus Verbindungen ausgeschieden worden ist, welche nur durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden können, kann auf diese Weise auch geprüft werden, wenn die Verbindung sich schwer durch das kohlensaure Alkali zersetzen liefs. Ein Gehalt von Thonerde indessen kann darin nicht auf diese Weise, sondern nur auf die oben angeführte gefunden werden, da die Thonerde durch Kochen mit einer concentrirten Auflösung von feuerbeständigem kohlensauren Alkali aufgelöst werden kann.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läfst sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes, pag. 494., angeführt worden, dafs in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul, und ein Alkali. Da sie sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in künstlich dargestellten kieselsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen wenigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, sind noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

Trennung des Wassers in kieselsauren Ver-

bindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen enthalten Wasser. Alle kieselsauren Verbindungen, die Wasser enthalten, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es mufs daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Gramm, dafs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so mufs die Verbindung nach der Bestimmung des Wassers mit kohlensaurem Kali oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vorhergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es indessen, die kieselsäurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlensauren Kali's oder Natrons in einem Platintiegel zu vermischen, und damit zu glühen. Wird die kieselsäurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so mufs man das geschlämmte Pulver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die geglühte Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali oder Natron gebunden; auch ist das überschüssig zuge-

setzte kohlensaure Kali noch darin enthalten. Das Ungelöste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten waren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom kieselsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läfst sie etwas abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure abscheiden; diese werden abfiltrirt und nach dem Aussüfsen zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzugefügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird. Die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber die ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in einer Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur vollkommnen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man gleichmäfsig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die vom Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst kleinen Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Aussüfsen mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen, da es schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und ohne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von ausgeschiedener Kohle, doch gelingt es, die weifse Farbe derselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der Luft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Diefs mufs vorsichtig geschehen, damit durch zu heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch hat man einen zu grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am

besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läfst man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, blofs mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, giefst man sie in eine Flasche, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man läfst die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell filtrirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filtrum, und süfst ihn schnell aus. Da bei der Fällung der phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abgehalten worden ist, so kann sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrocknet ist, glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben; hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fügt noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt an trockner Phosphorsäure.

Enthält eine zu untersuchende Substanz Phosphorsäure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so mufs man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, dafs ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure mufs vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Es wird das Gewicht derselben nachher von dem der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

Trennung der Schwefelsäure und des

Schwefels in kieselsauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läfst sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlämmten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man hierauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so eben angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es pag. 279. angeführt wurde; es wird hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf

die Weise, wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorff's Annalen, Bd. III. pag. 58.).

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall, so wird ein bestimmter Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure, und der, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch gewöhnlich das Schwefelmetall, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der andern Analyse vermittelst Salpetersäure erhalten wurde, wodurch sich die Menge der Schwefelsäure ergiebt, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure so viel wie möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure bald zu filtriren, und die Schwefelsäure bald zu fällen.

Trennung des Chromoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben mit keinen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind. Läfst sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird

sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlensaurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1825, *pag.* 217.), nicht weifs, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, mufs man sie in einem Silbertiegel mit Kalihydrat glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der früher erhaltenen vermischt. Bei der fernern Analyse wird dann das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es pag. 238. angegeben ist.

Trennung der Titansäure in kieselsauren Verbindungen. — Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, dafs sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlämmten Zustande digerirt. Die Digestion mufs aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, dafs dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird, denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich in keinem Uebermaafse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann

die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nicht bestimmt werden; sie ist indessen äufserst gering, und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung mufs die Vorsicht beobachtet werden, dafs man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüfst; vorzüglich aber mufs man darauf sehen, dafs bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Man bedient sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlämmte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nachher diese Säure im Ueberschufs hinzu, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz löst sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure auf die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen. Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zurück; die gröfsere oder geringere Menge derselben hängt von der gröfseren oder geringeren Menge des kohlensauren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmolzen worden ist, und der gröfseren oder geringeren Verdünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäure wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab, und süfst sie mit kaltem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit der

Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Hierauf läfst man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an der Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen darf. Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hierdurch wird die Titansäure aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Sobald die Auflösung der Titansäure erfolgt ist, wird die Kieselsäure abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Man darf die saure Auflösung der Titansäure nicht lange über der ungelösten Kieselsäure stehen lassen, weil nach längerer Zeit sich etwas Titansäure daraus ausscheiden könnte. Man fällt dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, geglüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, enthält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie alle die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die sich durch Ammoniak nicht fällen lassen. Um die Kieselsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trocknifs.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es pag. 205. gegezeigt worden ist.

Eine bessere Methode, Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen zu trennen, welche gar nicht, oder doch schwer durch Säuren zersetzt werden können, ist die, dafs man die geschlämmte Verbindung in einem gröfseren Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem

Luft-

Luftzuge mit der vierfachen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fliefst. Nachdem sie erkaltet ist, wird sie mit vielem kalten Wasser behandelt. Die Titansäure bleibt in der sauren Auflösung aufgelöst, die Kieselsäure indessen scheidet sich aus. Man filtrirt sie und bestimmt ihr Gewicht. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Titansäure vermittelst Ammoniak.

Diese Methode ist auch anwendbar, wenn in der zu untersuchenden Verbindung, aufser Kieselsäure und Titansäure, noch andere Bestandtheile enthalten sind. Ist Kalkerde zugegen, so mufs die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse mit so vielem kalten Wasser behandelt werden, dafs die gebildete schwefelsaure Kalkerde vollständig dadurch aufgelöst wird.

Man mag nun die Kieselsäure von der Titansäure nach der ersten oder nach der zweiten Methode getrennt haben, so ist es nothwendig, dieselbe zu prüfen, ob sie rein von Titansäure sei. Dies kann schon vermittelst des Löthrohrs geschehen, wenn man die erhaltene Kieselsäure mit Phosphorsalz auf Kohle lange in der innern Flamme behandelt. Es zeigt sich dann ein Gehalt von Titansäure dadurch, dafs nach dem vollständigen Erkalten die Perle etwas bläulich oder violett wird.

Trennung des Zinnoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Es findet sich häufig, dafs kieselsäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und deshalb durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden müssen, so trifft es sich manchmal, dafs bei der ausgeschiedenen Kieselsäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurückbleiben; zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese kleine Menge

Zinnoxyd sehr leicht, wenn man die Kieselsäure vor dem Glühen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Die Digestion geschieht am besten auf die Weise, dafs man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselsäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert und auf eine kleine Flasche setzt, die eine enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, dafs die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sehr lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfliefsen kann. Wenn man glaubt, dafs alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche, und läfst die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse stark geglüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in reines Zinnoxyd.

Wenn sich das Zinnoxyd schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben, p. 131., gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxyds, die sich in der Substanz befindet, nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung oft leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt. In der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste

Schwefelwasserstoff durch Erwärmung entfernt. Man oxydirt darauf, am besten vermittelst Durchleitung von Chlorgas, das Eisenoxydul zu Oxyd, wenn dasselbe zugegen ist.

Trennung des Uranoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Wenn dieselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zerlegen lassen, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde, wenn diese zugegen sind, gefällt, von denselben aber, nach Auflösung des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure, durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

Trennung des Bleioxyds in kieselsauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen sind nur Spuren von Bleioxyd enthalten. Läfst sich die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so fällt man die Spuren von Bleioxyd aus der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei, denn sonst könnten dieselben bei der fernern Untersuchung leicht übersehen werden. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man, wenn Eisen zugegen sein sollte, das Eisenoxydul zu Oxyd.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde bei der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Chlorblei bei der Kieselsäure bleiben können, das nur durch langes Aussüfsen davon getrennt werden könnte. Es ist daher besser, eine solche kieselsaure Verbindung im gepulverten Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu zersetzen, und nach Abscheidung der Kieselsäure das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Ist eine viel Bleioxyd enthaltende kieselsaure Verbindung durch Salpetersäure schwer oder gar nicht zersetzbar, so wird dieselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel geglüht. Man vermeidet hierbei

eine zu starke und zu lange anhaltende Hitze, so wie auch die Einmengung von Kohle oder organischen Stoffen, damit nicht etwas Bleioxyd reducirt werde. Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure übersättigt, das Ganze, zur Gewinnung der Kieselsäure, bis zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser behandelt, und die Kieselsäure abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Bleioxyd.

Trennung des Cadmiumoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Auch das Cadmiumoxyd wird in diesen Verbindungen, unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure, aus der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, wie das Kupferoxyd und Bleioxyd, vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt.

Trennung des Nickeloxyds in kieselsauren Verbindungen. — Kleine Mengen von Nickeloxyd in kieselsauren Verbindungen können, nach Abscheidung der Kieselsäure, in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit am besten auf die Weise bestimmt werden, dafs man dieselbe durch kohlensaures Kali oder Natron der Sättigung nahe bringt, und dann mit einem Uebermaafs von reiner Kaliauflösung erhitzt, wodurch die Thonerde aufgelöst wird, das Nickeloxyd aber gemeinschaftlich mit Eisenoxyd gefällt wird, von welchem es auf die Weise, wie pag. 109. angeführt wurde, getrennt werden mufs. — Ist Talkerde zugegen, so ist die Trennung beider schwierig; sie geschieht nach der Methode, die pag. 110. beschrieben worden ist.

Trennung des Zinkoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man bei der Analyse dieser Verbindungen in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas,

die dadurch als Schwefelmetalle fällbaren Oxyde, wenn solche zugegen sind. In der davon getrennten Auflösung oxydirt man das darin enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd vermittelst eines Stromes von Chlorgas, und trennt das Eisenoxyd und die Thonerde, wenn diese zugegen ist, vom Zinkoxyde durch Ammoniak.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen. — Es ist schon oben, pag. 83., erwähnt worden, dafs es nicht möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läfst. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali oder durch Kalihydrat zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten. Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es pag. 78. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschlufs der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mengung von Kieselsäure und Schwefel ab, und süfst sie aus. Man läfst sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kie-

selsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. Die Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf mit Chlorgas behandelt, um das aufgelöste Eisenoxydul zu oxydiren; dies wird darauf gefällt, und aus dem Gewichte desselben der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einen anderen Theil der Substanz zersetzt man mit denselben Vorsichtmaafsregeln beim Ausschlufs der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süfst ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

Trennung der Zirconerde in kieselsauren Verbindungen. — In der Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide so innig mit einander verbunden, dafs dieselbe nur durch Behandlung mit Kalihydrat zerlegt werden kann. Dies geschieht auf die Weise, wie es pag. 373. angeführt worden ist. Die geglühte Masse wird

auf die bekannte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze bis zur Trocknifs abgedunstet, die trockne Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann, nach Zusatz von Wasser, die Kieselsäure abfiltrirt. Diese enthält häufig, auch wenn man bei der Untersuchung sehr vorsichtig gewesen ist, nicht ganz unbedeutende Mengen von unzersetzter Verbindung. Nach dem Trocknen wird die Kieselsäure ihrem Gewichte nach bestimmt. Sie wird darauf mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäfse übergossen, welche die Kieselsäure auflöst, und die unzersetzte Verbindung ungelöst zurückläfst, dessen Menge bestimmt und von der der Kieselsäure abgezogen wird. In der Auflösung der Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure kann auch etwas Zirconerde aufgelöst enthalten sein. Man versetzt sie daher mit Schwefelsäure, und verdampft die Auflösung bis zur Verjagung aller Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Rückstand wird darauf in Wasser gelöst, und aus der Auflösung die Zirconerde durch Ammoniak gefällt. Man bestimmt das Gewicht derselben und zieht dasselbe ebenfalls von dem der Kieselsäure ab, wodurch sich der wahre Gehalt derselben ergiebt. Dieser Gehalt von Zirconerde rührt davon her, dafs nach dem Eintrocknen der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten geglühten Masse ein Theil der Zirconerde, welcher seine Säure verloren hatte, nicht wieder von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird vermittelst Ammoniak die Zirconerde gefällt. Nach dem Glühen und Wägen kann sie nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wobei, nach Verdünnung mit Wasser, eine kleine Menge von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, die filtrirt wird, deren Gewicht man bestimmt, und dasselbe von der Zirconerde abzieht.

Enthält die Zirconerde noch Eisenoxyd, so wird dies

auf die Weise von ihr getrennt, wie es pag. 66. angeführt wurde.

In der Verbindung der Zirconerde mit der Kieselsäure, welche man Eudialith nennt, und die noch aufser diesen Kalkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Natron enthält, von welchem wahrscheinlich ein Theil als Chlornatrium darin enthalten ist, scheidet man nach Zersetzung der Substanz die Kieselsäure ab, fällt dann vermittelst Ammoniak die Zirconerde und das Eisenoxyd, filtrirt den Niederschlag schnell, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und scheidet darauf, nach Auflösung des Niederschlags des Eisenoxyds und der Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure, beide nach der Methode, die pag. 68. angeführt wurde. Den Gehalt der Kalkerde und des Natrons findet man darauf nach bekannten Methoden. Den Gehalt an Chlormetall bestimmt man in einer andern Menge der Verbindung, welche zu diesem Zwecke vermittelst Salpetersäure zerlegt werden mufs.

Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde in kieselsauren Verbindungen. — Beide Substanzen scheinen fast immer zusammen vorzukommen. Sie finden sich bei der Untersuchung in dem nach Abscheidung der Kieselsäure durch Ammoniak erzeugten Niederschlage zugleich mit Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., von welchen sie nach Methoden, die im Vorhergehenden hinreichend ausführlich angegeben sind, geschieden werden können.

Trennung der Thorerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der auf die gewöhnliche Weise erfolgten Abscheidung der Kieselsäure wird in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Thorerde vermittelst Ammoniak gefällt, der Niederschlag darauf schnell filtrirt, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält aufser Thorerde noch mehrere Stoffe, die in den kieselsäurehaltigen Verbindungen zuge-

gen, und durch Ammoniak gefällt worden sind. Man trennt sie von der Thorerde bei einer quantitativen Analyse auf ähnliche Weise, wie dies bei der qualitativen Untersuchung im ersten Theile dieses Werkes, pag. 506., gezeigt wurde.

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der Scheidung der Kieselsäure wird in der abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, auf die Weise getrennt, wie es oben, pag. 41., angeführt worden ist.

Die Beryllerde bildet indessen bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen vermittelst kohlensauren Alkali's mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure widerstehen, und welche, nach der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, welche, wie dies schon im ersten Bande dieses Werkes, pag. 513., angeführt worden ist, durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzt werden können.

Trennung der Baryterde in kieselsauren Verbindungen. — Man fällt diese Base in der von der Kieselsäure getrennten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Befindet sich indessen in der Substanz noch Strontianerde und zugleich auch noch bedeutende Mengen von Kalkerde, so geschieht die Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Auflösung setzt man Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt die Mengen der schwefelsauren Strontianerde und Kalkerde, und trennt sie auf die Weise, wie es pag. 20. gezeigt worden ist.

XLIV. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, und lassen sich nur durch Glühen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen. Es bildet sich hierbei tantalsaures Alkali, dessen ganze Menge aber nicht bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt, sondern auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschufs von Alkali hinweg genommen wird. Sättigt man nun die Auflösung des tantalsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man gleich die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze Menge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man hat dann häufig Antheile derselben noch von andern Bestandtheilen zu trennen, was beschwerlich ist, und das Resultat der Analyse unsicher macht.

Berzelius hat deshalb (*Afhandlingar etc.*, *T. IV. pag.* 198.) vorgeschlagen, die Verbindungen der Tantalsäure durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen, wodurch man weit sicherere Resultate erhält. Es wird zu dem Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepulvert und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver getrocknet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon mit dem Sechs- bis Achtfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali in einem grofsen Platintiegel zusammen, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so stark, dafs es glüht und schmilzt. Sobald Alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt, läfst man den Tiegel erkalten. Hierauf kocht man die geschmolzene Masse mit vielem Wasser so lange aus, als noch etwas davon aufge-

löst wird. Es bleibt dann die ganze Menge der Tantalsäure, die sich im geschmolzenen zweifach schwefelsauren Kali aufgelöst hatte, vollkommen ungelöst zurück, während die Basen, welche in der Verbindung enthalten waren, durch die freie Schwefelsäure aufgelöst werden; man filtrirt die Auflösung derselben von der Tantalsäure ab.

Trennung der Tantalsäure von Metalloxyden und Erden. — Auf diese Weise, vermittelst zweifach schwefelsauren Kali's, wird die Tantalsäure von fast allen Stoffen, mit welchen sie verbunden sein kann, getrennt. Die so abgeschiedene Tantalsäure ist indessen oft, nach Berzelius, nicht rein, sondern enthält noch sehr kleine Quantitäten von andern Stoffen, von welchen sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali nicht getrennt werden kann. Diese geringen Mengen von fremdartigen Stoffen bestehen vorzüglich aus Zinnoxyd, aus Eisenoxyd, und oft auch aus Wolframsäure, und müssen quantitativ bestimmt werden. Wenn daher die ungelöste Tantalsäure vollkommen ausgesüfst worden ist, digerirt man sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst; das Eisenoxyd verwandelt sich dadurch in Schwefeleisen und bleibt neben der Tantalsäure, die gar nicht dadurch angegriffen wird, ungelöst zurück. Die Digestion geschieht am besten auf folgende Weise: man stellt den Trichter, worauf die unreine Tantalsäure filtrirt worden ist, in eine Flasche, und schmiert die Fugen ringsum mit Talg zu, so dafs die Flasche luftdicht durch den Trichter verschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches nun nicht abfliefsen kann, und sehr lange mit der Tantalsäure in Berührung bleibt. Wenn man glaubt, dafs das Zinnoxyd und die Wolframsäure vollständig in Schwefelmetalle verwandelt und aufgelöst worden sind, läfst man die Flüssigkeit ablaufen. Die mit Schwefeleisen verunreinigte Tantalsäure süfst man dann mit Wasser aus, zu welchem man etwas Schwefel-

wasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Hierauf übergießt man die Tantalsäure auf dem Trichter mit Chlorwasserstoffsäure, und läßt sie kurze Zeit auf dieselbe Weise damit digeriren, wie vorhin mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Wenn das Schwefeleisen sich aufgelöst hat, läßt man die Auflösung ablaufen; es wird dann die Tantalsäure mit kochendem Wasser ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Genauigkeit wegen ist es gut, die Tantalsäure nach der Gewichtsbestimmung durch's Löthrohr auf Zinnoxyd und Wolframsäure zu untersuchen. — Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak pflegt Berzelius mit Salpetersäure zu fällen, und den Niederschlag mit Königswasser zu behandeln; die ungelöste Wolframsäure wird dann abfiltrirt und mit etwas sauer gemachtem Wasser ausgesüßt. Aus der Auflösung in Königswasser wird das Zinnoxyd durch Ammoniak gefällt. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Eisens wird mit der Flüssigkeit vermischt, welche von der unreinen Tantalsäure abfiltrirt worden ist; es enthält diese dann Eisen und etwas Zinn, welche am besten durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden.

Dies ist der Gang der Analyse, wenn die Tantalsäure nur mit geringen Mengen von Basen verbunden ist, wie in den Tantaliten; er wird ein anderer, wenn größere Mengen von Basen zugegen sind, wie in den Yttrotantalen. Man schmilzt dann gleichfalls die Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali, und behandelt die geschmolzene Masse mit einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Wenn dies geschehen ist, gießt man die Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstand ab, und läßt diesen noch längere Zeit hindurch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digeriren. Hierauf filtrirt man das Ungelöste ab, und süßt es aus. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit der andern Flüssigkeit vermischt. Das Ungelöste läßt man nun mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise

digeriren, wie es oben angegeben worden ist. Was nach dieser Behandlung ungelöst zurückbleibt, ist Tantalsäure. — Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd und die Wolframsäure gefällt; die erhaltenen Schwefelmetalle mengt man mit denen, die aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure gefällt werden. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmung, oder durch Chlorgas das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; hierauf fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd, wenn diese vorhanden sind. Der erhaltene Niederschlag wird schnell filtrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die Fällung aus Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd wird wieder in Salpetersäure aufgelöst. Bei dieser Auflösung erhält man manchmal noch eine geringe Spur von Tantalsäure, deren Menge dann noch bestimmt wird. Die Fällung des Eisenoxyds aus der Auflösung geschieht durch kohlensaures Ammoniak; Yttererde und Uranoxyd hingegen sind schwerer von einander zu trennen.

Trennung der Tantalsäure von der Kieselsäure. — Sollte Tantalsäure von Kieselsäure getrennt werden, so könnte dies auf die Weise geschehen, dafs man das Gemenge von beiden nach dem Glühen in einem Platingefäfs mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Kieselsäure wird dadurch aufgelöst; geglühte Tantalsäure löst sich nicht darin auf. Sie nimmt zwar, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 6.), Fluorwasserstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

XLV. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise gesche-

hen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschlufs der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um auch die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem Volum nach bestimmt, oder sie auch durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlensauren Erden die Menge der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, mufs man verschiedene Methoden anwenden, die sich nach der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kohle mit anderen Substanzen, und auch nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem kohlehaltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lus-

sac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewogene Quantität davon in einem passenden Apparate mit einem grofsen Ueberschufs von Kupferoxyd; die Kohle reducirt das Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreichender Ueberschufs des Oxyds vorhanden ist, in Kohlensäure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchung angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welche das Kupferoxyd reduciren, so bekömmt man gewöhnlich neben der Kohlensäure noch andere flüchtige Substanzen. Da es fast immer der Fall ist, dafs sich neben der Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupferoxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befindet, wefshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben der Kohlensäure auch Wasser gebildet wird, so soll die Beschreibung des zu dieser Operation passenden Apparats, und die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, in dem 52sten Abschnitte dieser Abtheilung, welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umständlich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fällen auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einigen Fällen auch salpetersaures Kali, anwenden; es wird dadurch die Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Bei dem Gebrauche des chlorsauren Kali's wendet man in den meisten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Gebrauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird hingegen häufig angewandt, besonders dann, wenn man Mengungen von Kohle mit andern brennbaren Substanzen, die zu technischen Zwecken bereitet werden, quantitativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Falle gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man kann indessen auch die Menge der entstehen-

den Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlensaurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nicht oxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand; man sammelt sie dann auf einem gewogenen Filtrum, süſst sie aus, und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in gröſseren Quantitäten mit groſser Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man muſs aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläſst, deren Gewicht man dann noch zu bestimmen, und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode durchaus nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in bedeutender Menge in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyrorthits (*Afhandlingar, T. V. pag.* 52.), der einzigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so muſste eine andere gewogene Menge der Verbindung in einer Retorte beim Ausschluſs der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die

Menge

Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Wenn sehr geringe Mengen von kohlehaltigen Substanzen in kieselsauren Verbindungen vorkommen, wie dies bei denen der Fall zu sein pflegt, die viel Talkerde enthalten, so sind dieselben schwer mit Sicherheit zu bestimmen.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durch Glühen beim Ausschlufs der Luft von einander trennen.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrb., Bd. IX. pag. 293.) auf die Weise untersucht, dafs sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schweflichtsaures Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile der Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte man nun durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter dieselbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lampenflamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so dafs ungefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasglocke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme des Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd geglüht wurde, hielt man durch Eisenblech

ab. — Nach Beendigung dieser Operation wurde das gröfstentheils in Schwefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Königswasser behandelt, und die Menge der entstandenen Schwefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt. — Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, verfuhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines Gläschen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds, und verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte man es an einem geglühten feinen Eisendraht, und führte es in die Glocke durch das Quecksilber. Die schweflichte Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas absorbiren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde, und nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuche sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke enthalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Zunahme des Gewichtes die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden; hierauf liefs sich nun leicht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so geschieht dies am besten auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität beim Ausschlufs der Luft langsam erhitzt; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während die Kohle zurückbleibt und dem Gewicht nach bestimmt wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparat, wie p. 95. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel *g*, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüchti-

genden Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel *g* wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergiebt.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chimie, T. XVI. pag.* 435.), auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlensaurem Kali, und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlensaurem Kali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen, Die Mengung geschieht so, dafs auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlensaures Kali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig

das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen anderen Theil des Schiefspulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali, und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders vom Eisen. — Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle mit Metallen ist oft mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntnifs in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volum nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Fall ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxyds die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Fall in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der

Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäfsigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, Bd. II. pag. 383.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man mufs einen Ueberschufs von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{3}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies nicht zu befürchten, auch wird in diesem Falle die Operation beschleunigt; doch mufs der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, dafs diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, aufser Eisen, wenn

dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ bestimmt werden können.

Nach einer zweiten Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie pag. 88. abgebildet worden ist, mit trocknem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei mufs man vermeiden, dafs neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Da es indessen oft schwer ist, das Chlorgas ganz frei davon zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit gröfserem Vortheile des Broms bedienen; man müfste dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäfs legen, mit Wasser übergiefsen, und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierauf Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt, und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoffgas langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läfst, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohlensauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Bei der Bestimmung des Kohlegehalts des Eisens mufs

durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Arten des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil der Kohle aber als reine krystallinische Kohle, Graphit, mit dem Eisen nur mechanisch vereinigt. Man glaubte früher, dafs der Graphit eine chemische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler Kohle sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht, dafs er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man, nach Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde, Th. I. p. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Salpetersäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann die krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivstoffartige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Kohleneisens herrührt; auch findet man darin noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergiefst den Rückstand mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch die extractivstoffartige Kohlenverbindung, und auch die Kieselsäure, wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüfsen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theil des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, dafs die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigne Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. pag. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, dafs er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Gramm Eisen anwenden, welche bis zur Gröfse eines Hirsekornes zerstückt wird. Man löst sie in einem solchen Apparate, wie pag. 287. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauflösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwickelung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es pag. 288. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Sal-

petersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies weniger gut. Eine Quantität von 3 Gramm Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockne Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpetersäure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trocknifs abgedampft werden. Die trockne Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Gegenwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Bleioxyd wird auf die Weise behandelt, wie es pag. 325. gezeigt worden ist. Man mufs hierbei darauf Rücksicht nehmen, dafs bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung ange-

wandten Eisen, neben dem phosphorsauren Bleioxyde, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Fall schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsaures Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weiſs man, wie viel davon mit Schwefelsäure, und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war.

Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phosphors, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Kali, im Wasser auflöst. Die fernere Behandlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Bleioxyd, und wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphorsaures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich gefärbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben, während Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dies aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak, gefällt.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen muſs theils als Kie-

selsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es pag. 205. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es pag. 63. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxyd nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, dafs man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volum oder aus dem Gewichte dieses Gases die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volum einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volum nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volum Kohlenoxydgas ein Volum Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volum Kohlenoxydgas ein halbes Volum Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volum des Gases nach der Detonation ein Volum. Um aber mit gröfserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volum des Gases;

hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, das sehr schwach benetzt worden ist, an einem dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten eisernen Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maafse, dafs hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so dafs dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volum des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volum des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschufs hinzugesetzt werden mufs. Was übrigens die Vorsichtsmaafsregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachlässigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 52sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydationsstufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, dafs man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsaure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak, und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgesüfst. Man könnte

wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalt zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es pag. 15. angegeben worden ist. — Man mufs bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dafs die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise. Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons durch Glühen in neutrale kohlensaure Alkalien verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlensauren Alkali's zu bestimmen, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst.

In den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen mufs die Oxalsäure auf eine andere Weise bestimmt werden. Enthalten sie kein Wasser, so glüht man eine gewogene Menge davon beim Zutritt der Luft; es bleibt dann in den meisten Fällen die Base allein zurück und wird ihrem Gewichte nach bestimmt. Der Verlust giebt die Menge

der Oxalsäure an. Viele oxalsaure Metalloxyde werden vollständig reducirt, wenn sie beim Ausschlufs der Luft geglüht werden.

Enthält indessen die oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, dafs man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kömmt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so mifst man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volum derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, die schwach befeuchtet worden ist, an einem geglühten Klaviersaitendraht von Eisen, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird nun von dem Kali absorbirt; wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volum des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergiebt.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer grofsen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt;

wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, dafs bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich danach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läfst oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, dafs sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läfst sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht aufser der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewogenen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlensaure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydi-

ren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart.

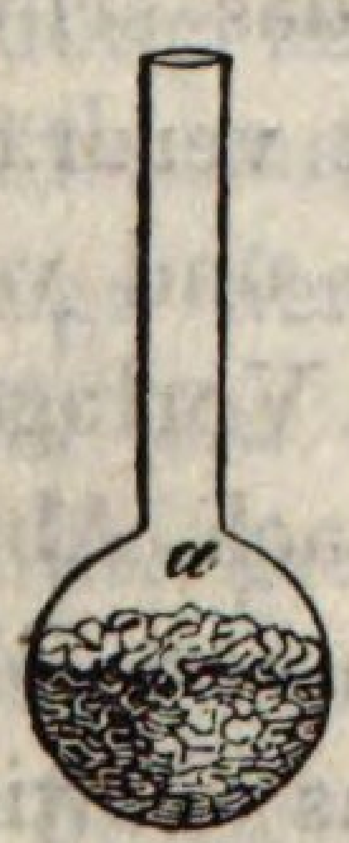
Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er pag. 95. abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel *g*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erkaltens läfst man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel. Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich mufs man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwickelung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt

(Schweig-

(Schweigger's Jahrb., Bd. XXXV. pag. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde lange nicht vollständig ihre Kohlensäure verliert.

Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so mufs nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man mufs zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlensaure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergiebt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase sein mufs, eine Glaskugel, so dafs daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat.



Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch die Form

einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und



dann durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der gröfste Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt, und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, dafs die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hängen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichts der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers

bekannt ist, so ergiebt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, verfährt man daher nach anderen Methoden, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar sind.

Man kann die Menge der Kohlensäure in einer Verbindung auf die Weise finden, dafs man das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, welches aus einer gewogenen Menge derselben durch eine stärkere Säure ausgetrieben wird. Zu dem Ende bringt man in eine, mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasröhre, die über Quecksilber steht, etwas Chlorwasserstoffsäure, und läfst ein gewogenes kleines Stück der kohlensauren Verbindung durch das Quecksilber in die Röhre steigen, wo dann durch die Chlorwasserstoffsäure die Kohlensäure aus derselben ausgetrieben wird. Wenn das Volum der Kohlensäure sich nicht

mehr vermehrt, bringt man die Oberfläche des Quecksilbers in der Glasröhre in die Ebene des Quecksilbers aufserhalb der Glasröhre, und mifst das Volum der Kohlensäure.

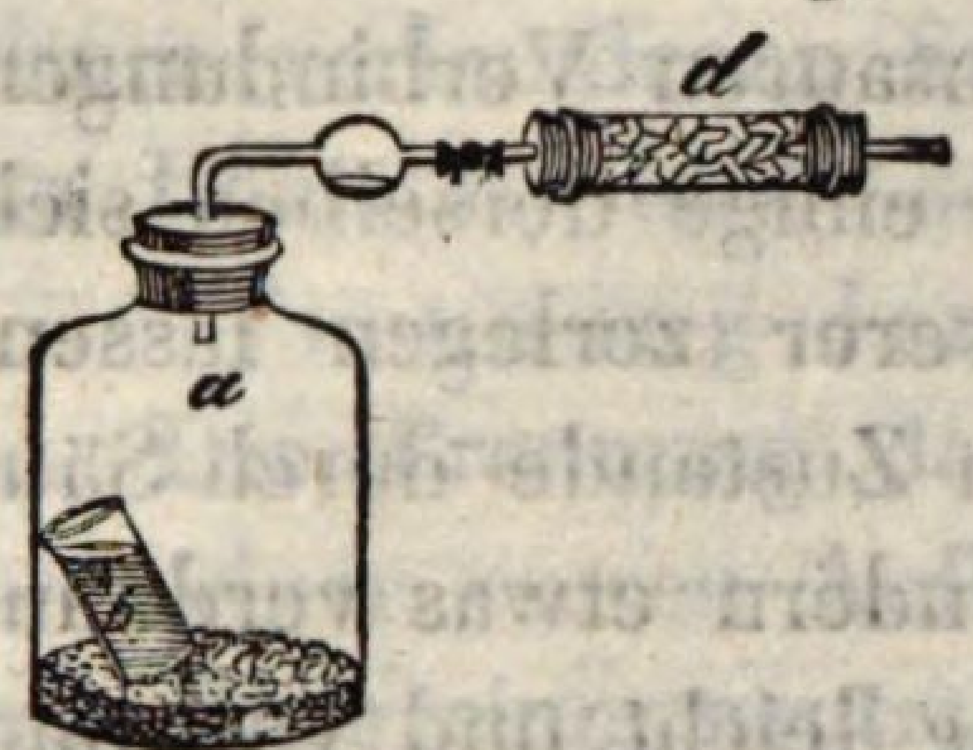
Diese Methode ist indessen nicht sehr zu empfehlen, da sie unrichtige Resultate geben kann. Man kann nämlich nicht mit Bestimmtheit wissen, wie viel Kohlensäuregas durch die Chlorwasserstoffsäure absorbirt wird; auch mufs man mit zu kleinen Quantitäten der kohlensauren Verbindung arbeiten, so dafs schon dadurch das Resultat unsicher werden kann. Es ist daher besser, gröfsere Mengen der kohlensauren Verbindungen anzuwenden, und die Menge der Kohlensäure in ihnen dadurch zu bestimmen, dafs man eine gewogene Menge davon durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauren Verbindung hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, dafs durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, Nichts durch's Versprützen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren

Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden mufs, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist.

Um diesen Verlust ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlensauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die



Mündung ein kleines Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder einer andern Säure, welche aber noch nicht mit der kohlensauren Verbindung in Berührung kommen darf. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man ein Stück einer Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser hat, und an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure füllt, und das Ganze an die eine Wand der Flasche *a* lehnt. Die Flasche wird darauf mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; die Gasentbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Röhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, verbunden. Es wird nun das Ganze auf einer Wage, die bei einer ziemlich grofsen Belastung noch für sehr kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder vielmehr nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäfs *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kömmt dann mit der kohlensauren Verbindung in Berührung und bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch Versprützung oder Verdampfung in anderen Apparaten verloren gehen könnte, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Fla-

sche *a* erwärmen, ohne einen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf kurze Zeit den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches noch in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen und durch diese ausgetrieben werden kann. Man verschliefst dann wieder die Flasche und bestimmt, doch erst am andern Tage, das Gewicht derselben. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Bei der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen durch Säuren ist zu bemerken, dafs einige derselben sich leicht, andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen. Manche werden erst im gepulverten Zustande durch Säuren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt.

XLVI. Bor.

Bestimmung der Borsäure. — Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Wenn sie in einer Auflösung enthalten ist, und sich keine andere Säure, oder nur Salpetersäure neben ihr befindet, so kann die Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie die der Arseniksäure und Phosphorsäure, bestimmt werden; man setzt nämlich zur Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der Borsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

Es gelingt nicht, die Menge der Borsäure auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft; ein Theil der Borsäure verflüchtigt sich dann mit den Dämpfen des Wassers oder des Weingeistes, wenn die Borsäure in demselben aufgelöst war.

Es giebt keine Methode, in Auflösungen die Menge der Borsäure unmittelbar dadurch zu bestimmen, daſs man sie als einen unlöslichen Niederschlag fällt, und aus der Menge des Niederschlags die Menge der Säure bestimmt. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Am genauesten findet man daher in borsauren Verbindungen die Menge der Borsäure auf die Weise, daſs man in einer gewogenen Quantität die Menge der Basen, oder der mit der Borsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Gehalt an Borsäure durch den Verlust findet.

Trennung der Borsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Phosphorsäure von diesen Metalloxyden getrennt wird; die Methoden sind pag. 325. und 327. angegeben.

Trennung der Borsäure vom Bleioxyd, der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure durch Schwefelsäure, und von der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyd könnte man sie vielleicht auf eine ähnliche Weise trennen, wie man die Arseniksäure und die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (pag. 255. und 334.).

Trennung der Borsäure von feuerbeständigen Basen. — Es giebt eine Methode, die Borsäure von allen feuerbeständigen Basen zu trennen, wenn sich die Verbindungen derselben durch concentrirte Schwefelsäure zerlegen lassen; was bei dem allergröſsten Theile derselben der Fall ist. Nach dieser Methode, die Arfvedson angegeben hat (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1822, *pag*. 93.), verfährt man so: Man mengt einen gewogenen Theil der borsauren Verbindung im fein

gepulverten Zustande in einem Platintiegel oder in einer Platinschale mit der drei- oder vierfachen Menge an feingeriebenem Flufsspath, der aber von der höchsten Reinheit, und frei von Kieselsäure sein mufs. Das Gemenge wird dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das Ganze und glüht es zuletzt so lange, bis keine saure Dämpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird dadurch in Fluorborgas verwandelt, und entweicht vollständig, so wie sich später durch die Erhitzung bis zum Glühen des Tiegels auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt. Alle Basen der Verbindung bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück; sie sind noch gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flufsspaths entstanden ist. Die Menge der einzelnen Basen findet man nur nach Methoden, die früher angegeben worden sind. Wenn man sie genau bestimmt hat, so ergiebt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust. Bilden die Basen mit Schwefelsäure Verbindungen, welche im Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so süfst man gewöhnlich die geglühte Masse so lange aus, bis man glaubt, dafs die unaufgelöste schwefelsaure Kalkerde, womit die übrigen Basen gemengt sind, frei von den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen sei. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde, und bestimmt dann die Basen quantitativ.

Man sieht ein, dafs auf diese Weise alle nicht wasserhaltige und durch Schwefelsäure zersetzbare borsaure Verbindungen analysirt werden können. Auch die, welche Kalkerde enthalten, können nach dieser Methode untersucht werden, wenn man die Menge des hinzuzusetzenden reinen Flufsspaths ganz genau wägt; es wird dann von der Menge der erhaltenen Kalkerde so viel Kalk-

erde abgerechnet, als im hinzugesetzten Flufsspath enthalten ist.

Man könnte sich in diesen Fällen, oder überhaupt immer mit gröfserem Vortheil des Fluorbaryums zur Zersetzung bedienen, wenn nur nicht die Anwendung des Flufsspaths weit bequemer und wohlfeiler wäre. Die besten Dienste indessen leistet in dieser Hinsicht die reine, in einer Retorte von Platina bereitete, Fluorwasserstoffsäure, deren sich auch Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. II. pag. 128.) zur Zersetzung der borsauren Salze bedient hat. Das zu untersuchende borsaure Salz wird in einem tarirten Platintiegel mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, das Ganze erhitzt, bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand geglüht; es bleiben dann die Basen, welche sich in der borsauren Verbindung befanden, an Schwefelsäure gebunden zurück.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Ist in einer Verbindung, neben der Borsäure, auch Kieselsäure enthalten, und läfst sich eine solche Verbindung durch Säuren zerlegen, so kann man nach den zuletzt angegebenen Methoden die Quantität beider Säuren nur gemeinschaftlich bestimmen. Es kann dann eine neue Menge der Verbindung dazu angewandt werden, um die Menge der Kieselsäure zu bestimmen. Man zerlegt zu dem Ende die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Es ist indessen besser, die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Verbindung bis zur Trocknifs abzudampfen, die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, und dann erst, nach Behandlung der befeuchteten Masse mit Wasser, die Kieselsäure zu bestimmen.

Enthält eine Verbindung, in der Kieselsäure und Borsäure sich befinden, noch Wasser, wie z. B. der in der Natur vorkommende Datolith und Botryolith, so wendet

man eine dritte Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes an. Man hat dann nur nöthig, die Verbindung im Platintiegel zu glühen; aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich dann die Menge des Wassers.

Sehr schwierig ist indessen die quantitative Bestimmung der Borsäure, wenn sie in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen sich befindet, welche sich nicht durch Säuren zerlegen lassen. Die Bestimmung derselben wird noch schwieriger, wenn die Borsäure dann nur in kleiner Menge vorhanden ist, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt. In der Natur kömmt die Borsäure in diesem Zustande in den Turmalinen und dem Axinit vor. Bei Untersuchung dieser Verbindungen kann man nur ein Resultat erhalten, das sich der Wahrheit nähert.

Zur Bestimmung der Borsäure in den Turmalinen hat sich C. G. Gmelin (Poggendorff's Annal., Bd. IX. p. 175.) folgender Methode bedient: Das fein geschlämmte Pulver wird mit kohlensaurer Baryterde gemengt und heftig geglüht; die geglühte Masse behandelt man mit so viel Chlorwasserstoffsäure, als gerade zur Zersetzung derselben erfordert wird, und dampft die saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Die Menge der Borsäure, welche sich hierbei verflüchtigt, ist, nach C. G. Gmelin, so gering, dafs sie vernachlässigt werden kann. Aus dem trocknen Rückstand wird die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise entfernt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs, wodurch die Baryterde gefällt wird; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und erhitzt den Rückstand allmälig bis zum schwachen Rothglühen. Hierbei kann keine Borsäure verloren gehen, da diese mit Ammoniak verbunden ist, und da sich während des Glühens keine saure, Wasser enthaltende Dämpfe entwickeln, was beim Glühen des schwefelsauren Ammoniaks der Fall ist; es mufs daher auch die Baryterde nicht durch

Schwefelsäure, sondern durch kohlensaures Ammoniak entfernt werden. Der trockne Rückstand wird nun gewogen; wenn dies geschehen ist, übergiefst man ihn mit Alkohol und etwas Chlorwasserstoffsäure, und zündet den Alkohol an. Diese Operation wird so lange wiederholt, als sich noch die geringste grüne Färbung an den Rändern der Flamme zeigt. Auf diese Weise wird die ganze Menge der Borsäure ausgetrieben; sie war in der Auflösung als borsaures Ammoniak enthalten, doch wurde dies durch das Glühen in freie Borsäure verwandelt. Der Rückstand wird nun von Neuem geglüht und gewogen; die Menge der Borsäure ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverlust.

Eine andere Methode, die C. G. Gmelin zur Bestimmung der Borsäure in diesen Verbindungen vorschlägt, ist folgende: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs, übergiefst die trockne Masse mit Schwefelsäure, und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben.

XLVII. Fluor.

Bestimmung des Fluors. — Die quantitative Bestimmung des Fluors in seinen Verbindungen geschieht unstreitig auf die Weise am sichersten, dafs man eine gewogene Menge der Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffgas, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist.

Das Metall, welches mit dem Fluor verbunden war, bleibt dann als schwefelsaures Oxyd zurück.

Es ist nöthig, dafs dieser Versuch in einem Platintiegel geschieht, und dafs keine Gefäfse dazu angewandt werden, welche Kieselsäure enthalten. Aus der Menge des schwefelsauren Oxyds berechnet man dann die Menge des Metalls; der Gehalt an Fluor ergiebt sich aus dem Verlust. Wenn das Fluor mit mehr als einem Metalle verbunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man mufs dann aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde noch untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mengung mit dem Bleioxyd wird das Ganze noch einmal gewogen und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen mufs in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil

auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vielen Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann beständig Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindnng mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man dann eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und dann leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbin-

dung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt dann eine andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des Fluors, sowohl im Fluormetalle, als auch in der Fluorwasserstoffsäure.

Schwerer ist es, die Menge des Fluors in einer Verbindung zu bestimmen, die in Wasser aufgelöst ist. Wenn die Verbindung nicht durch Hülfe einer fremden Säure, sondern nur durch Einwirkung von freier Fluorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst ist, und sich durch Kochen mit kohlensaurer oder reiner Kaliauflösung zerlegen läfst, so könnte man nachher das überschüssige Alkali durch eine Säure sättigen, und die ganze Menge des Fluors im entstandenen Fluorkalium durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als Fluorcalcium aus der ammoniakalisch gemachten Auflösung niederschlagen; aus dem Gewichte des gefällten Fluorcalciums liefse sich dann die Menge des Fluors berechnen. Es kann die Bestimmung des Fluors in einer solchen aufgelösten Fluorverbindung nur selten vorkommen; die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, sollen jedoch weiter unten umständlich beschrieben werden.

Trennung des Fluors vom Bor. — Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Wenn man sie auf ähnliche Weise, wie die Fluormetalle, durch Schwefelsäure, unter Hülfe der Wärme, zerlegt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die Menge des Fluorbors und des Fluors, die mit dem Metalle des entstandenen Oxyds verbunden war, bestimmen.

Enthalten sie Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd auf dieselbe Weise, wie sie in den Fluormetallen bestimmt wird. Es glückt nicht, diese Verbindungen durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali oder von Kalihydrat zu zerlegen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte bleibt Fluormetall zurück, während Fluorbor entwickelt wird. Man könnte dann zwar die Menge des Fluormetalls bestimmen, und daraus die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, doch hält es oft sehr schwer, diese Verbindungen durch Glühen auf die angegebene Weise ganz vollständig zu zersetzen.

Trennung des Fluors vom Kiesel. — Die Verbindung des Fluors mit dem Kiesel, vorzüglich aber die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können leichter analysirt werden. Will man in einer Auflösung von Fluorkiesel in Wasser die Zusammensetzung der Verbindung finden, so verfährt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. I. pag. 173.), auf folgende Weise: Man setzt zu der sauren Flüssigkeit so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht; es wird dadurch schwerlösliches Kieselfluornatrium gefällt, welches man auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und auswäscht. Hierauf wird das Kieselfluornatrium in einem gewogenen Platintiegel so getrocknet, daſs der Theil des aufgelösten Salzes, welcher das Papier des Filtrums durchdrungen hat, nicht verloren gehen kann. Es wird dann die Menge des Doppelsalzes bestimmt, und daraus die Menge des Kiesels und des Fluors berechnet. Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit übersättigt man durch kohlensaures Natron, und versetzt sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in reinem Ammoniak; hierauf dampft man die Flüssigkeit bis nahe zur Trockniſs ab. Das Zinkoxyd verbindet sich mit der Kieselsäure zu einer kieselsauren Verbindung, welche, wenn das Ganze mit warmem Wasser behandelt

wird, ungelöst zurückbleibt und ausgewaschen werden kann, ohne dafs sich etwas davon auflöst. Nach dem Aussüfsen zersetzt man das kieselsaure Zinkoxyd durch Salpetersäure, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, um die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen; darauf behandelt man es mit sauer gemachtem Wasser, wodurch sich das salpetersaure Zinkoxyd auflöst. Die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Menge der Kieselsäure berechnet man die des Kiesels. — Die vom kieselsauren Zinkoxyde abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche noch Fluornatrium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Essigsäure gesättigt, aber nicht bis zur vollkommnen Neutralität gebracht, um einen möglichen Verlust von Fluorwasserstoffsäure beim Abdampfen zu vermeiden. Wenn man darauf die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft hat, wird der trockne Rückstand mit einer Mischung von Weingeist und Essigsäure übergossen; hierdurch wird die kleine Menge von kohlensaurem Natron, die noch in der trocknen Masse, da die alkalische Flüssigkeit nicht vollkommen gesättigt wurde, enthalten ist, in essigsaures Natron verwandelt. Die ganze Menge des essigsauren Natrons löst sich nun in dem Weingeist auf, während das Fluornatrium ungelöst zurückbleibt; es wird dies mit Weingeist ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Es lassen sich nun aus den gefundenen Resultaten die Bestandtheile der wäfsrigen Auflösung des Fluorkiesels berechnen.

Will man die Bestandtheile der gasförmigen Verbindung des Fluors und des Kiesels quantitativ bestimmen, so mufs man das Gas in Wasser leiten, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Man kann so lange mit dem Zuleiten des Gases fortfahren, bis der breiartige Zustand, der durch die Ausscheidung der Kieselsäure hervorgebracht wird, die Absorption des Gases verhindert. Es ist

ist hierbei nothwendig, dafs die Zuleitungsröhre das Wasser nicht berührt, weil sie sonst leicht würde verstopft werden. Man befördert die Absorption des Gases durch öfteres Schwenken der Flüssigkeit. Die breiartige Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab, und wäscht sie so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die zurückgebliebene Kieselsäure, welche nach vollständigem Auswaschen keine Spur von Fluorwasserstoffsäure mehr enthält, wird getrocknet, geglüht und gewogen. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man auf die Weise, wie es so eben angegeben worden ist.

Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel. — Die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können in ihrem trocknen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig abraucht, so wird dadurch alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel verjagt, während das Metall des Fluormetalls als Oxyd mit Schwefelsäure zurückbleibt. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure werden die meisten dieser Verbindungen schnell zersetzt, während sich Fluorkieselgas mit Heftigkeit entwickelt. Einige dieser Verbindungen, wie z. B. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum, werden jedoch erst bei Anwendung von Hitze zerlegt. — Man bestimmt die Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds, und berechnet daraus die Menge des Metalls. Es ergiebt sich hieraus die ganze Zusammensetzung der Verbindung, wenn diese kein Krystallisationswasser enthält.

Die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen kann man in ihrem trocknen Zustande auch noch auf die Weise bestimmen, dafs man sie glüht. Es entweicht dann Fluorkieselgas, während das Fluormetall zurückbleibt; man kann dann aus der Menge des Fluormetalles

die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn kein Krystallisationswasser vorhanden ist. Es wird indessen eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann von dem geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich zur Erhitzung einer Spirituslampe bedient, weil durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. pag. 189.), wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen Kohlen, so dafs die zu untersuchende Verbindung in dem innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Seite des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Enthalten die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechsfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde in einem kleinen Destillationsapparate von Glas sehr genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zusammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallisationswassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluormetall

in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, dafs man die aufgelöste Verbindung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Natron zu kochen, wodurch alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Fluornatrium, während das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor verbunden war, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kieselsäure, gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in Ammoniak löslich ist, so wird beim Zusatz desselben nicht Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd niedergeschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem alkalischen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so übersättigt man die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen Ueberschufs von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird das Ganze so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak verjagt worden ist. Die Fällung von kieselsaurem Zinkoxyd wäscht man dann mit Wasser aus, und zersetzt sie durch Salpetersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft man das Ganze bis zur Trocknifs ab; der Rückstand wird dann mit Salpetersäure befeuchtet, und darauf mit Wasser übergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyde abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluornatrium anschiefst. Die übrigbleibende Flüssigkeit übersättigt man mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu; das ausgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles mufs nun aus der Menge der er-

haltenen Kieselsäure und des Fluornatriums berechnet werden, da sie sich wegen des hinzugesetzten Natrons nicht bestimmen läfst. Man kann indessen einen andern Theil der Auflösung abdampfen, und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxydes läfst sich dann die Menge des Metalles berechnen. — Enthält die Auflösung, statt Fluornatrium, Fluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt dabei übrigens ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetall, dessen Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst die Menge des erhaltenen Fluornatriums auf die so eben angegebene Weise; darauf zersetzt man das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxydes.

Trennung der Fluormetalle von kieselsauren Verbindungen. — Hat man Verbindungen von einem Fluormetalle mit einem oder mehreren kieselsauren Oxyden, dergleichen Verbindungen in der Natur vorkommen, so werden diese bei der quantitativen Untersuchung mit kohlensaurem Natron zerlegt. Ist die zu untersuchende Verbindung von der Art, dafs sie sich durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zersetzen läfst, so wird, nach Berzelius Vorschrift (Schweigger's Jahrb. der Chemie, Bd. XVI. pag. 426.), eine gewogene Menge derselben im geschlämmten und getrockneten Zustande mit dem vierfachen Gewicht an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zusammen gemengt, und längere Zeit einer vollkommenen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt man das Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wasser aus, bis das Aussüfsungswasser nicht mehr auf Lackmus-

papier alkalisch reagirt. Es ist oft unmöglich, das Ungelöste so vollkommen auszuwaschen, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, gar keinen Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche, aufser Fluornatrium und dem überschüssigen kohlensauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure und auch wohl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge sich gewöhnlich noch etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem kleineren Volum abgedunstet wird. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Niederschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelösten Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er mit Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn eine concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gewöhnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft darauf das Ganze bis zur völligen Trocknifs ab; nach dem Erkalten wird dann die trockne Masse auf die bekannte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, welche in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Bestimmung derselben geschieht nach früher beschriebenen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüssigkeit, in welcher aufser diesem noch kohlensaures Natron enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt werden, die im Vorhergehenden beschrieben worden ist, nach welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, und das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alkohol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluormetalls

in der zur Untersuchung angewandten Verbindung nur gering ist, so bedient man sich lieber einer andern Methode: Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu einem schicklichen kleinen Volum ein, und übersättigt sie dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies darf indessen nur in einer Schale von Silber, oder besser, in einer Schale von Platin geschehen; auch mufs man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läfst dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäfsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht $+30^0$ übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt, und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschliefst die Flasche sogleich. Es setzt sich dann Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, mufs nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man mufs auch, nach dem Zusatz von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, und frisch gekochtes luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läfst das Fluorcalcium sich wieder setzen, und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man mufs es im Platin-

tiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so mufs das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist übergossen werden; man süfst es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll natürlicher Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so mufs er vorher gepulvert werden.

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läfst, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, dafs man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschufs von Ammoniak enthielt. Ein gröfserer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlensaure

Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zuviel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heifst, enthält die Kieselsäure drei mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlensaure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, aufser dem Fluornatrium und kohlensauren Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem gröfseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurückbleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden mufs. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurückbleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die gröfste Menge Fluormetall. Kleinere Mengen davon sind im Chondrodit, in

den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Läfst sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so mufs die Zersetzung der Verbindung durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man mufs jede äufsere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäfse durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaure Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Sind hingegen in der Verbindung andere Bestand-

theile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so mufs die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich gefällt werden. Man bestimmt dann die Menge des Fluors auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Die in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phosphorsauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterinn der Fluorverbindungen, dafs man nie versäumen mufs, wenn man in einer natürlichen Verbindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und so umgekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in der Natur vorkommen und für sehr rein gehalten worden sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phosphorsäure gefunden, z. B. im reinsten Flufsspath (Poggendorff's Annalen, Bd. I. pag. 37.). Eben so findet man in phosphorsauren Verbindungen sehr kleine Mengen von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in den Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läfst sich eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthält sie sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine überwiegende Menge von kieselsauren Oxyden, so glüht man sie mit kohlensaurem Natron; die geglühte Masse wird dann auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angegeben worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückstande abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält dann Fluornatrium, phosphorsaures Natron und kohlensaures Natron. Der Gang der Untersuchung dieser Flüssigkeit

ist dem ähnlich, der kurz vorher, pag. 437., angegeben worden ist. Man setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag erhält, der aus einer Mengung von phosphorsaurer Kalkerde und von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgesüfst, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, und darauf gewogen.

Die Methode, die Quantitäten beider Verbindungen in diesem Niederschlage zu bestimmen, ist folgende: Man übergiefst die Mengung in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mengung frei von Kieselsäure und kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, dafs eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde, so wie die Phosphorsäure, aufgelöst werden. Die Auflösung wird in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, mit Ammoniak etwas übersättigt. Es fällt dadurch phosphorsaure Kalkerde. Man läfst den Niederschlag derselben sich absetzen, während die Flasche verkorkt ist, um den Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Er wird darauf filtrirt und sein Gewicht bestimmt; man findet dann in ihm die Menge der Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, pag. 334., angegeben worden ist.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Kalkerde, die vorher als Fluorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde verbunden war, durch eine Auflösung von oxalsaurem Am-

moniak als oxalsaure Kalkerde. Man verwandelt dieselbe auf die Weise, wie es oben, pag. 15., angegeben wurde, in kohlensaure Kalkerde, und berechnet daraus die derselben entsprechende Menge von Fluorcalcium.

Nach einer anderen Methode, in dem Niederschlage des Fluorcalciums und der phosphorsauren Kalkerde diese zu bestimmen, behandelt man denselben mit concentrirter Schwefelsäure, um die Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben, auf dieselbe Weise, wie es so eben gezeigt worden ist. Die im Platintiegel zurückgebliebene saure Masse wird darauf mit Alkohol übergossen, welcher die gebildete schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, die Phosphorsäure hingegen und die überschüssige Schwefelsäure auflöst. Die schwefelsaure Kalkerde wird mit Weingeist ausgesüfst und ihrem Gewichte nach bestimmt. Zu der weingeistigen Auflösung setzt man Ammoniak und Wasser, vertreibt durch eine sehr gelinde Wärme den Alkohol, setzt dann mehr Wasser und eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, wodurch phosphorsaure Kalkerde gefällt wird, während schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Wasser hinzugesetzt worden ist. Wenn noch ein Ueberschufs von Ammoniak vorhanden war, mufs das Fällen vermittelst der Auflösung von Chlorcalcium in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann, damit sich phosphorsaure Kalkerde beim Ausschlufs der Luft gut absetzen kann. Man bestimmt die Menge der phosphorsauren Kalkerde, und findet, wie viel Phosphorsäure sie enthält, auf die Weise, wie es pag. 334. angegeben ist. Wenn man nun in dem aus Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlage die Menge der Phosphorsäure und die der Kalkerde, welche man aus dem Gewichte der schwefelsauren Kalkerde berechnet, kennt, so kann man leicht die relativen Mengen der Bestandtheile des Niederschlags berechnen.

Läfst sich eine kieselsaure Verbindung, welche kleine Mengen von Fluorverbindungen und phosphorsauren Sal-

zen enthält, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so mufs die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Platingefäfs geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, aufser Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergiefst man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich, aufser der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde und die Phosphorsäure auf. In der Auflösung fällt man durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben, pag. 441., angegebenen Verhältnisse.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure gröfser, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen nicht so abgeschieden werden, dafs sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es mufs dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellith, so mufs die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es pag. 379. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird,

aufser kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphorsaures Natron aufgelöst, worin die Mengen des Fluors und der Phosphorsäure nach so eben angeführten Methoden gefunden werden können.

Trennung der Fluorverbindungen von schwefelsauren Salzen. — Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath, kommen mit schwefelsauren Verbindungen in der Natur vor. Ist die schwefelsaure Verbindung Schwerspath, so braucht man blofs die Substanz in einem Platingefäfs mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Flufsspath aufgelöst wird, der Schwerspath aber bei der Verdünnung ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Die Auflösung des Flufsspaths in Chlorwasserstoffsäure kann, mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Trocknifs abgedampft werden, wobei man schwefelsaure Kalkerde erhält, deren Gewicht bestimmt, und daraus die Menge des Flufsspaths berechnet wird.

Lösen sich die schwefelsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser mit den Fluorverbindungen auf, so wird die verdünnte saure Auflösung in einem Platingefäfs mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, und dadurch die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Die Basen findet man, indem man einen andern Theil der Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, und alle Basen in schwefelsaure Oxyde verwandelt.

XLVIII. Chlor.

Bestimmung des Chlors in Verbindungen, die im Wasser auflöslich sind. — Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung, wenn sie sich im Wasser auflösen läfst, hierin auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlor-

silber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers zu beobachten hat, sind schon oben, pag. 133., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

B e s t i m m u n g d e s C h l o r s i n f l ü c h t i g e n C h l o r v e r b i n d u n g e n. — Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B. Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie ebenfalls in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lösen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nur einige dieser Ver-

bindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser Telluroxyd, auch noch metallisches Tellur ungelöst zurückläfst.

Wenn die flüchtigen Verbindungen bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werden, sich aber vollständig auflösen, so verfährt man mit ihnen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, setzt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, grofse Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hierbei kein Verlust statt finden soll. Da die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so mufs das Abwägen derselben beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser mufs man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein grofser Theil der gebildeten Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange, sehr feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist,

füllt

füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbindung an, dafs man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erwärmt, und den Hals derselben in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel mufs so fein sein, dafs während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese so lange, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dafs etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren gehen kann. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dafs die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, wie Phosphorchlorid, so ist das Abwägen schwerer. Man bringt dann so gut, als es sich thun läfst, die Verbindung in eine kleine Flasche, die verschlossen werden kann und die tarirt worden ist, wägt sie mit dem Stöpsel, und bringt sie dann ohne denselben in die gröfsere, Wasser enthaltende Flasche, die darauf sogleich verschlossen wird.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dafs der Wasserstoff desselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff desselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man

den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergiebt sich dann daraus die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, indem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlorsilber fällt. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann dadurch den Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxydes leicht berechnen, wenn dieser nicht bekannt ist. Da nämlich der mit Chlor verbundene Körper eine Menge Sauerstoff aufgenommen hat, welche dem Wasserstoff entspricht, der sich mit dem Chlor der Verbindung zu Chlorwasserstoffsäure verbunden hat, so mufs die Menge Sauerstoff in dem entstandenen Oxyde sich zu der gefundenen Menge Chlor eben so verhalten, wie sich ein Atom Sauerstoff zu einem Doppelatom Chlor verhält.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen pafst, wie er oben angegeben worden ist, überhaupt für den gröfsten Theil derselben; bei einigen mufs der Gang der Untersuchung ein anderer sein. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen andern Gang erfordert.

Trennung des Chlors vom Phosphor, Selen und Arsenik. — Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslicher Chlorverbindungen ist es durchaus nöthig, dafs man das entstandene Oxyd oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt, oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Es ist dies der Fall bei mehreren Verbindungen des Chlors mit sehr electronegativen Körpern. Wenn diese durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so findet oft

der Fall statt, dafs beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyde oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf. Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, die Chlorverbindung des Selens, welche der selenichten Säure entspricht, die Chlorverbindungen des Arseniks u. a. m. durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung nach, oder besser, vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem, selenichtsaurem, arsenichtsaurem oder arseniksaurem Silberoxyde bleibt. Auch selbst in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert der Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzugethan wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Bei der Vermischung des Selenchlorürs mit Wasser scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läfst das abgeschiedene Selen längere Zeit digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum, und bestimmt die Menge desselben. Die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Man fällt die Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und entfernt dann das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Hierauf wird die selenichte Säure durch eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak auf die Weise, wie es pag. 269. angeführt worden ist, bestimmt.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus

den Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet sich ein Theil desselben bei der Behandlung mit Wasser milchicht ab, der andere Theil verwandelt sich in unterschweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte Säure und sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert sehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten Säure ganz vollendet ist. Will man in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, so erhält man gewöhnlich einen braunen Niederschlag, weil ungeachtet einer langen Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel in der Flüssigkeit noch etwas unzersetzte unterschweflichte Säure enthalten ist, wodurch mit dem Chlorsilber auch Schwefelsilber gefällt wird. Man mufs dann die erhaltene Mengung von Chlorsilber mit Schwefelsilber längere Zeit mit reiner Salpetersäure von mäfsiger Stärke digeriren lassen, wodurch das Schwefelsilber oxydirt, das Chlorsilber hingegen nicht angegriffen wird. Dies ist besser, als die Mengung im noch feuchten Zustande mit Ammoniak zu übergiefsen, welches das Schwefelsilber nicht angreift, das Chlorsilber hingegen auflöst; aus der Auflösung in Ammoniak kann das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure wiederum gefällt werden. — Der Gehalt an Schwefel kann bei einer solchen Analyse nur durch Verlust gefunden werden.

Weit genauer als der Gehalt des Chlors kann in den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor der Schwefelgehalt gefunden werden. Die beste Methode, denselben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel

in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich Telluroxyd abscheidet, welches durch die entstandene Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt das Telluroxyd aufgelöst. Man kann dann aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds aus der filtrirten Flüssigkeit vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Telluroxyd in derselben durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus Telluroxyd besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches durch ein gewogenes Filtrum filtrirt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen, und darauf nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds das aufgelöste Telluroxyd durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. Man erhält dann eben so viel

Tellur, als sich im Anfange des Versuches metallisch abgeschieden hatte.

Trennung des Chlors vom Titan, Zinn und Antimon. — Bei der Untersuchung der Verbindung des Chlors mit dem Titan, Zinn und Antimon mufs auf eine andere Weise verfahren werden. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die Auflösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, eine Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxyd-Silberoxyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch Salpetersäure nicht gut auflösen läfst, neben dem Chlorsilber gefällt. Man mufs daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da aber das dem Zinnoxyde entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung digerirt wird, wodurch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können, so mufs die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn sich nun nach längerer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt hat, wird es abfiltrirt, und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es pag. 196. angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wird nun die Menge des Chlors bestimmt. Da diese Auflösung aber noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten kann, so müssen diese zuvor zerstört werden, weil sonst beim Zusatz von salpetersaurer Silberoxydauflösung Chlorsilber, mit Schwefelsilber gemengt, würde gefällt werden. Man setzt zu dem Ende, nach Abscheidung des Schwefelzinnes, etwas einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Flüssigkeit. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff zerstört, während sich Schwefelkupfer ausscheidet. Man filtrirt dieses Schwefelkupfer ab, und setzt dann zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Aus der Menge des gefällten Chlorsilbers bestimmt man dann den Gehalt an Chlor in der zur Untersuchung angewandten Chlorverbindung.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Man fällt zuerst die Titansäure durch Ammoniak, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels vermieden werden mufs; darauf stellt man das Ganze so lange an einen mäfsig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so mufs zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dafs nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es pag. 214. gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefelkupfers das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbindung des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, oder die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Butyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, dafs während der Versetzung durch Wasser ein Verlust entsteht. Das Abwägen derselben und das Auflösen in Wasser kann da-

her auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat hierbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, welche oben angegeben worden sind.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Verbindungen. — Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere von diesen in Säuren auf. Es ist dies bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man solche Verbindung zu untersuchen, so löst man sie in einer Säure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und versetzt sie mit einer Silberoxydauflösung, um auf dieselbe Weise durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheile. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein Theil des Metalls, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure bis zur Trocknifs abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit

Genauigkeit bestimmen, so mufs man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Apparats, wie pag. 95. abgebildet ist, das Chlorsilber wird in die Kugel *g* gelegt und mit dieser gewogen. Man entwickelt auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas; es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in metallisches Silber. Wenn kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, dafs keine weifse Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre von der Glaskugel *g* hält, so läfst man das Ganze erkalten und wägt das metallische Silber. — Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln. Es ist dabei nur zu bemerken, dafs zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas gröfsere Hitze erfordert wird, als zur Reduction der Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will.

Man kann das Chlorsilber noch auf eine andere, aber nicht so vortheilhafte, Weise zerlegen, und darin die Menge des Silbers quantitativ bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewichte an kohlensaurem Natron, oder, was besser ist, mit dem doppelten Gewichte einer Mengung von 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron zusammengemengt, und über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entweichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Alkali nicht ganz in Flufs kömmt. Wenn

kein Brausen mehr bemerkt wird, läfst man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgesüfst, geglüht und gewogen. Diese Methode wird mit vielem Vortheil angewandt, wenn es nicht angeht, das geschmolzene Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist besonders dann vortheilhaft, wenn man bei einer Analyse das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel geschmolzen und darauf gewogen hat, und nun bestimmen will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hierauf mit kohlensaurem Alkali überschüttet und geglüht, worauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen läfst, ob das zur Untersuchung angewandte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man es nur mit einer Auflösung von reinem Kali zu digeriren. Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Chlor als Chlorkalium. Man macht die Auflösung durch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit der salpetersauren Silberoxydauflösung, um das Chlor als Chlorsilber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxydul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen; es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von Zinnchlorür zu behandeln, um auf die Weise, wie es pag. 138. gezeigt worden ist, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Weise untersucht werden,

dafs man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch wegen des aufgelösten Schwefelwasserstoffs Schwefelkupfer gefällt wird. Man filtrirt dies ab, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsilber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, dafs, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbirt wird, sieht man daran, dafs, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelbaryum. — Man kann die in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle nur aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergiefst eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit der Auflösung von Schwefelbaryum oder einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die verschlossen werden kann,

damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und setzt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustande untersucht, kann man übrigens auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalls berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich dann aus dem Verlust. Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich indessen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, dafs die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalls nicht dadurch bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläfst bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlor-

wasserstoffgas entwickelt; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber; es verwandelt sich dies erst nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme in schwefelsaures Silberoxyd.

Trennung des Chlors von der Kohle. — Auf eine ganz andere Weise, wie alle angeführten Chlorverbindungen, werden die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Chlors mit Kohle untersucht. Man behandelt eine kleine gewogene Menge derselben mit Kupferoxyd auf eine Weise, wie es im 52sten Abschnitt beschrieben werden soll, und bestimmt die Menge der erhaltenen Kohlensäure, woraus sich die der Kohle, und durch den Verlust die des Chlors ergiebt.

Es sind die Chlormetalle oft in gröſseren, oft aber auch in sehr kleinen Mengen in andern, in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, wie z. B. in Fluorverbindungen, in arseniksauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Wenn kieselsaure Verbindungen Chlormetalle enthalten und sich durch Säuren zersetzen lassen, so behandelt man sie in der Kälte mit Salpetersäure. Wird die Verbindung nur in der Wärme durch Säuren zerlegt, so muſs man sie damit in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen wird, digeriren lassen. Es wird dann zuerst die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und darauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung gesetzt, um das Chlor zu fällen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit scheidet man zuerst durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd ab, und bestimmt dann die Menge der übrigen Basen, die noch zugegen sind, nach den frü-

her angegebenen Methoden. Zu diesen in der Natur vorkommenden Verbindungen gehört der Sodalith, Eudialith und Pyrosmalith.

Lassen sich kieselsaure Verbindungen, die Chlormetalle enthalten, durch Säuren nicht zersetzen, so mufs man sie mit kohlensaurem Alkali glühen. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst werden. Man übersättigt dann die Auflösung mit Salpetersäure, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung.

Trennung des Chlors in Fluorverbindungen, so wie in arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen. — Die Analyse der Fluorverbindungen, so wie der arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen, welche Chlormetalle enthalten, geschieht auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge davon, wenn es sein kann, in der Kälte in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es ist gut, zur Bestimmung des Chlors in allen diesen Verbindungen eine besonders abgewogene Menge davon anzuwenden. Die Fluorverbindungen müssen in einem Platingefäfs aufgelöst werden, in welchem man sie mit Wasser verdünnt, und durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber fällt. Wenn nur eine höchst geringe Menge des Fluormetalls zugegen ist, kann die Verbindung auch in gläsernen Gefäfsen zersetzt werden. Enthält eine solche Verbindung nur eine sehr geringe Menge Chlormetall, und ist in derselben zugleich eine grofse Menge Phosphorsäure, welche sich nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen läfst, vorhanden, so ist es nicht möglich, den Gehalt an Fluor unmittelbar zu bestimmen. Dies ist z. B. bei mehreren Varietäten des Apatits der Fall. Man bestimmt dann in zwei verschiedenen abgewogenen Mengen die Quantität des Chlors und die

der Basen, welche theils als Oxyde mit der Phosphorsäure, theils als Metalle mit Fluor und Chlor verbunden sind. Ein anderer Theil der Verbindung wird dann noch mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron geglüht, und nach dem Glühen mit Wasser behandelt; man erhält so eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und Fluornatrium, welche man auf die Weise, wie es p. 442. angegeben worden ist, untersucht.

Bestimmung des Chlorgases. — Das freie Chlorgas läfst sich äufserst schwer dem Volum nach bestimmen, da es sowohl vom Wasser, als auch vom Quecksilber aufgelöst wird, und daher durch diese beiden Flüssigkeiten nicht gesperrt werden kann. Am besten ist es, das freie Chlorgas, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, sobald es sich entwickelt hat, vorsichtig durch Ammoniak zu leiten, das mit Wasser verdünnt worden ist. Ein Theil des Ammoniaks wird dann zersetzt, und es bildet sich Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches aufgelöst bleibt, während Stickstoffgas entweicht. Man mufs darauf sehen, dafs sich das Chlor so langsam wie möglich entwickelt, damit die Zersetzung vollständig geschehen kann, und neben dem Stickstoffgas kein Chlorgas entweicht. Am besten ist es, das Ammoniak in eine Flasche von ziemlich grofsem Volum zu giefsen, und diese mit einem Korke zu verschliefsen, durch den die Glasröhre geleitet wird, welche das Chlorgas zuführt. Der Kork mufs nicht ganz luftdicht die Flasche verschliefsen, damit das Stickstoffgas entweichen kann. Es ist nöthig, dafs Ammoniak im Ueberschufs vorhanden ist, damit sich nicht Chlorstickstoff bilden kann. Wenn die Entwickelung des Chlors aufgehört hat, treibt man durch kohlensaures Gas alles Chlor aus der Entbindungsflasche und dem Gasableitungsrohr, damit sich auch diese Menge Chlor durch Zersetzung des Ammoniaks in Chlorwasserstoff-Ammoniak verwandelt. Es kann dies auf eine ähnliche Weise geschehen, wie es pag. 287. bei der Absorption des Schwefelwasser-

stoffgases durch metallische Auflösungen gezeigt worden ist. — Die ammoniakalische Auflösung macht man darauf durch Salpetersäure sauer, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber.

Bestimmung der Chlorsäure in chlorsauren Verbindungen. — Was die Oxydationsstufen des Chlors und deren Verbindungen mit Basen betrifft, so hat die Untersuchung derselben oft grofse Schwierigkeiten. Um in chlorsauren Salzen die Menge des Chlors, das die Säure enthält, und die Menge des Metalls, das in dem Oxyde enthalten ist, zu bestimmen, ist es am besten, eine gewogene Menge des chlorsauren Oxyds anhaltend zu glühen; es verwandelt sich dies dann in Chlormetall, während Sauerstoff entweicht. Enthält das Salz kein Krystallisationswasser, so kann die Zusammensetzung desselben leicht aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls berechnet werden. Man könnte auch aus dem Volum des entweichenden Sauerstoffgases die Menge der Chlorsäure bestimmen.

Bestimmung der chlorichten Säure in chlorichtsauren Verbindungen. — Wichtiger, in technischer Hinsicht, ist die Analyse der chlorichtsauren Salze. Besonders hat man die Auflösungen des chlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt mit Chlornatrium und Chlorkalium, und ganz vorzüglich die chlorichtsaure Kalkerde, gemengt mit Chlorcalcium und Kalkhydrat — welche Verbindung gewöhnlich Chlorkalk genannt wird — oft zu untersuchen, da diese Verbindungen als Bleichmittel und als Zerstörungsmittel von Miasmen häufig gebraucht werden, und es deshalb wichtig ist, zu wissen, eine wie grofse Menge Chlor sie bei Behandlung mit Säuren entwickeln. Was die Untersuchung des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestimmung des Chlors betrifft, welches von einer gewogenen Menge des Chlorkalks bei Behandlung mit Säuren entwickelt wird, so hat Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXVI. pag.* 162.) ein Verfahren

ren dazu für technische Zwecke angegeben. Dies besteht darin, dafs man eine gewogene Menge des Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und damit eine bestimmte Menge einer mit Wasser verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Die gröfsere oder geringere Menge der entfärbten Indigoauflösung bestimmt die Menge des Chlors, welche durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke ausgetrieben wird. Wenn man jedoch nicht die gehörige Vorsicht hierbei gebraucht, so giebt dieses Verfahren oft unsichere Resultate. Es verändert sich nämlich die mit Wasser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie längere Zeit aufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen etwas Chlor, das durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den Indigo entfärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung sehr langsam geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt daher bei diesem Verfahren sehr von der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüssigkeiten gemischt werden.

Marezeau (Poggendorff's Annalen, Bd. XXII. pag. 273.) hat deshalb eine andere Methode angegeben, um für technische Zwecke den Chlorkalk auf die Menge des Chlors zu untersuchen, welches aus demselben durch Säuren entwickelt wird. Es besteht dasselbe darin, dafs man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und davon vorsichtig nach und nach so viel zu einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt, dessen Gehalt an Quecksilber man kennt, und welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs vermischt ist, dafs der durch die Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag von Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Das Quecksilberchlorür, dessen Menge man durch den Gehalt der Quecksilberoxydulauflösung kennt, gebraucht eben so viel Chlor, als

es enthält, um in Quecksilberchlorid verwandelt und im Wasser gelöst zu werden.

Wenn der Chlorkalk blofs aus chlorichtsaurer Kalkerde, gemengt mit der Menge von Chlorcalcium, die bei der Bereitung desselben entstehen mufs, besteht, so kann die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl bei wissenschaftlichen Untersuchungen am genauesten auf die Weise bestimmt werden, dafs man eine gewogene Menge Chlorkalk in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das entweichende Chlorgas durch verdünntes Ammoniak leitet; man übersättigt dann dies mit Salpetersäure, und versetzt es mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Es kann hierzu ein solcher Apparat angewandt werden, wie pag. 287. abgebildet ist, doch hat man nicht nöthig, so viele Flaschen mit Ammoniak mit der Entbindungsflasche zu verbinden, wie dort angegeben ist. Um zuletzt alles Chlor aus dem leeren Raume der Entbindungsflasche durch das Ammoniak absorbiren zu lassen, kann man sich auch hier einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bedienen; man mufs hierbei nur darauf sehen, dafs in der Entbindungsflasche immer ein Ueberschufs von Schwefelsäure bleibt.

Diese Methode der Prüfung läfst sich indessen nicht anwenden, wenn der Chlorkalk chlorsaure Kalkerde enthält. Dies ist sehr häufig der Fall, besonders, wenn bei Bereitung desselben nicht alle Erwärmung vermieden worden und das Kalkhydrat mit einem Uebermaafse von Chlor behandelt worden ist.

Trennung der chlorsauren Salze von Chlorverbindungen. — Ist in einer Auflösung ein chlorsaures Salz, und zugleich eine Chlorverbindung, und soll die Menge beider für sich bestimmt werden, so kann dies ohne Schwierigkeiten geschehen, wenn keine chlorichtsaure Verbindung noch zugleich darin enthalten ist. Man setzt zu der Auflösung, wenn sie keine freie Base ent-

hält, salpetersaure Silberoxydauflösung, wodurch nur das Chlor der Chlorverbindung als Chlorsilber gefällt wird; man kann daher aus dem Gewichte desselben leicht den Gehalt an Chlor in der Chlorverbindung berechnen. Wenn man nun einen andern Theil der Auflösung bis zur Trockniſs abdampft, darauf glüht, und wiederum in Wasser oder in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun bloſs im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen läſst.

XLIX. Brom.

Bestimmung des Broms. — Die quantitative Bestimmung des Broms in seinen Verbindungen mit Metallen könnte in den meisten Fällen wohl am besten auf die Weise geschehen, daſs man eine gewogene Menge der Bromverbindung in der Wärme durch Schwefelsäure zersetzt, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxydes die Menge des Metalls, und aus dem Verlust die des Broms berechnet. Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt wird, so muſs man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Es läſst sich noch auf andere Weise die Quantität des Metalls in Brommetallen bestimmen. Wenn die Verbindung in Wasser oder in verdünnten Säuren auf-

löslich ist, und sich die Basen aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der neutralen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen lassen, so kann man auch durch diese Fällungsmittel die Metalle vom Brom trennen, und darauf quantitativ bestimmen. Löst sich hingegen die Verbindung in Wasser oder in Säuren nicht auf, so kann man oft die Menge der Base auf folgende Weise bestimmen: Man glüht einen gewogenen Theil der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Es löst sich dann Bromkalium oder Bromnatrium, und das überschüssig angewandte kohlensaure Alkali auf, während die Metalle als Oxyde ungelöst zurückbleiben, wenn diese in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind.

Nach diesen Methoden findet man indessen die Menge des Broms nur durch den Verlust. Man kann aber auch die Menge des Broms in den Verbindungen, die in Wasser auflöslich sind, unmittelbar bestimmen, da das Brom nicht allein mit dem Silber, sondern auch mit mehreren anderen Metallen unlösliche Verbindungen bildet. Die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd paſst am besten zur quantitativen Bestimmung des Broms in auflöslichen Brommetallen. Das erhaltene Bromsilber wird eben so behandelt, wie das Chlorsilber, welches aus aufgelösten Chlormetallen durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt worden ist (pag. 133.). Auch bei der Fällung des Bromsilbers sind dieselben Vorsichtsmaaſsregeln, wie bei der Fällung des Chlorsilbers, zu beobachten.

Die Bestimmung des Broms in flüchtigen flüssigen und festen Bromverbindungen kann mit denselben Vorsichtsmaaſsregeln, wie die Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen, geschehen (pag. 447.).

T r e n n u n g d e s B r o m s v o m C h l o r. — In der Natur kommen die Bromverbindungen immer gemeinschaft-

lich mit Chlorverbindungen vor; man kennt indessen bis jetzt noch keine recht genaue Methode, um Brom vom Chlor in ihren Verbindungen quantitativ von einander zu trennen.

Nach Sérullas können, wenn Brom mit Chlor verbunden ist, beide ziemlich genau vermittelst Aether getrennt werden. Die Verbindung von Chlor und Brom wird mit Chlor übersättigt, so dafs ein Ueberschufs davon vorhanden ist, worauf man die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Aether schüttelt, welcher eine Verbindung von Brom mit Chlor auflöst, und wobei ein Theil des Chlors in Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird, der in der Flüssigkeit bleibt. Letztere wird abgezapft und der Aether nach und nach mit kleinen Mengen von Wasser geschüttelt. So lange er noch Chlor enthält, wird nur Chlorwasserstoffsäure, ohne eine Spur von Bromwasserstoffsäure, gebildet. Man findet sogleich, dafs letztere sich zu bilden anfängt, wenn man etwas Chlorwasser hinzusetzt, welches die Bromwasserstoffsäure zersetzt und dem Wasser eine dunkelgelbe Farbe giebt. Man mufs indessen den Aether nicht zu lange mit dem Brom in Berührung lassen, weil dieser sonst Brom als Bromwasserstoffsäure auszieht, obgleich Chlorbrom vom Wasser nicht zersetzt wird.

Hat man Mengungen von Chlor- und Bromverbindungen, wie z. B. bei den Rückständen von eingedampfter Salzsoole, oder von einem Mineralwasser, so bringt man diese, nachdem man sie mit einer gleichen Menge von gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt hat, in ein tubulirtes Retörtchen, welches man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versieht. In die Retorte wird Schwefelsäure im Ueberschufs gebracht, nachdem diese mit etwa einem Fünftel Wasser vermischt worden ist. Man erhitzt darauf die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verfliegt, verdichtet sich in der recht kalt gehal-

tenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendigt ist. Man schüttet darauf Aether hinzu, dem Volum nach fast eben so viel, als Wasser zur Lösung des Chlorbroms angewandt worden ist; man schüttelt das Ganze und scheidet das Wasser ab, welches die durch den Aether gebildete Chlorwasserstoffsäure enthält. Man wiederholt das Waschen jedesmal nur mit wenig Wasser.

Das Brom bleibt im Aether. Man könnte es, um es seiner Menge nach zu bestimmen, mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kalihydrat behandeln, die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse glühen, um das in derselben enthaltene bromsaure Kali in Bromkalium zu verwandeln. Man müfste dann dasselbe in Wasser auflösen, die verdünnte Auflösung mit verdünnter Salpetersäure übersättigen, und das Brom als Bromsilber vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fällen.

Obwohl alles Chlor des Chlorbroms bei dieser Operation in Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird, so erhält man doch nicht genau die Menge des in der untersuchten Verbindung enthaltenen Chlors, wenn man dasselbe aus dem Chlorsilber berechnet, welches man aus dem Waschwasser vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt hat. Nach Sérullas erhält man auf diese Weise ein Viertel weniger Chlorsilber, als man eigentlich erhalten sollte. Dies mufs dem Verlust zugeschrieben werden, welcher bei einem so flüchtigen Körper, wie das Chlorbrom ist, unvermeidlich ist. Auch bleibt eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure im Aether zurück. Man mufs daher, um ein Resultat zu erhalten, das sich der Wahrheit mehr nähert, zu dem Chlorsilber noch ein Drittel oder ein Viertel hinzurechnen.

Enthält die zu untersuchende Mengung von Chlorverbindungen und Bromverbindungen sehr viel von erste-

ren, so dafs man bei fernerer Behandlung ein Chlorbrom mit überschüssigem Chlor erhält, so kann die durch Waschen erhaltene Chlorwasserstoffsäure freies Chlor enthalten. Man thut daher immer gut, diese mit Kalihydratauflösung zu übersättigen, die Auflösung bis zur Trocknifs abzudampfen und die trockne Masse zu glühen, um das chlorsaure Kali, wenn es sich gebildet haben könnte, in Chlorkalium zu verwandeln. Die trockne Masse wird darauf aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und aus derselben durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt.

L. Jod.

Bestimmung des Jods. — Die quantitative Bestimmung des Jods in Jodmetallen kann in den meisten Fällen durch Schwefelsäure auf dieselbe Weise geschehen, wie die des Broms in Brommetallen. Da bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure schweflichte Säure und Jod entwickelt wird, so darf man auch hierbei keine Platingefäfse anwenden. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalls; die Menge des Jods findet man auf diese Weise durch den Verlust. Einige Jodmetalle, wie z. B. das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt.

Sind die Jodmetalle in Wasser oder in Säuren löslich, so kann man das Jod leicht von den Metallen trennen, die sich aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der neutralen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen. Die in Wasser unlöslichen Jodmetalle können durch Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron zerlegt werden. Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser löst sich dann Jodkalium oder Jodnatrium, so wie das überschüssig angewandte kohlensaure Alkali auf, und das Metall bleibt

als Oxyd ungelöst zurück, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Alkali's unlöslich ist.

Da das Jod mit sehr vielen Metallen Verbindungen bildet, die in Wasser unlöslich sind, so kann man durch die Auflösung mehrerer metallischer Oxyde das Jod aus seinen in Wasser auflöslichen Verbindungen fällen, und dann aus der Menge des entstehenden unlöslichen Jodmetalls die Menge des Jods berechnen. Man weiſs indessen noch nicht mit Genauigkeit, welche Metalloxydauflösung sich am besten dazu eignet. Gewöhnlich wendet man dazu eine salpetersaure Silberoxydauflösung an; man muſs dann mit denselben Vorsichtsmaaſsregeln das Jodsilber fällen und dasselbe nach der Fällung schmelzen, wie man Chlorsilber zu fällen und zu schmelzen pflegt (pag. 133.). — Es ist übrigens zu bemerken, daſs viele in Wasser unlösliche Jodmetalle doch nicht ganz unlöslich darin sind, wenn in demselben sich Salze aufgelöst befinden.

Trennung des Jods vom Chlor. — Auf eine ähnliche Weise, wie Brom von Chlor vermittelst Aether getrennt werden kann, kann Jod nicht gut vom Chlor geschieden werden. Denn wenn die Flüssigkeit, welche Chlorjod enthält, vor dem Schütteln mit Aether sehr verdünnt ist, so enthält nach dem Schütteln der Aether ein mit Jod übersättigtes Chlor, und die wäſsrige Flüssigkeit eine Mengung von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die gewöhnliche Trennungsart des Jods vom Chlor in den im Wasser auflöslichen Verbindungen ist die, daſs man vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus der neutralen oder auch sauren Auflösung gemeinschaftlich Chlorsilber und Jodsilber fällt, und die Fällung mit Ammoniak digerirt, welches das Chlorsilber auflöst, das Jodsilber indessen ungelöst hinterläſst. Letzteres wird abfiltrirt und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man

darauf das aufgelöste Chlorsilber vermittelst eines Ueberschusses von einer Säure.

Oft ist es indessen besser, zu der Auflösung der Chlor- und Jodverbindungen vor dem Zusatz der salpetersauren Silberoxydauflösung einen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzusetzen, um zu sehen, ob nicht in der Flüssigkeit Substanzen enthalten sind, welche durch Ammoniak gefällt werden können. In der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf durch die Silberoxydauflösung das Jodsilber, und nach der Abscheidung desselben das Chlorsilber vermittelst einer Säure.

Die Methode, Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniak zu trennen, giebt indessen Resultate, welche sich nur entfernt der Wahrheit nähern können, weil das Jodsilber nicht ganz unauflöslich im Ammoniak ist. Es ist daher gut, hierbei kein zu grofses Uebermaafs von Ammoniak zur Auflösung des Chlorsilbers anzuwenden.

Eine andere Methode, das Jod vom Chlor in den im Wasser auflöslichen Verbindungen zu trennen, ist, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journ. de Pharm.*, 1828. *pag.* 421.), die, das Jod in Kupferjodür zu verwandeln. Dies löst sich in Wasser nicht auf, während das zugleich entstehende Kupferchlorid in Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich dann nur Kupferjodür, wefshalb aber die Hälfte des Jods frei wird und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wodurch diese braun gefärbt wird. Um nun alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, setzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XII. pag. 604.), zu dem aufgelösten Jodmetall eine Auflösung von einem Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Theilen schwefelsau-

ren Eisenoxydul so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das in der Auflösung enthaltene Metall, das mit Jod verbunden war, verwandelt sich dadurch in schwefelsaures Oxyd, während sich das schwefelsaure Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd auf Kosten eines Antheils von Kupferoxyd oxydirt, dessen Kupfer sich mit der Menge Jod verbindet, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben würde, wenn man zu derselben blofs eine Kupferoxydauflösung, ohne Zusatz von Eisenoxydulauflösung, setzen würde. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen; darauf trocknet man es, und bestimmt das Gewicht desselben, woraus man dann die Menge des Jods berechnet. Die Chlorverbindung, wenn diese zugegen war, bleibt unzersetzt in der Auflösung. Man fällt dann die Menge des Chlors durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung vermittelst einer salpetersauren Silberoxydauflösung gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man noch ungenauere Resultate, als bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber schwerlöslicher im Ammoniak ist, als das Chlorsilber.

Die Trennung des Broms vom Jod kann, wie die des Chlors vom Jod, durch schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul geschehen, da hierdurch die Bromverbindungen, gleichwie die Chlorverbindungen, nicht zersetzt werden.

LI. Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs. — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas kömmt

nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasarten vor. Man läfst gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volum desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden. Es soll dann auch angeführt werden, wie man Gemenge vom Stickstoffgas und Sauerstoffgas, z. B. atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Bestimmung der Salpetersäure. — Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläut. Der Ueberschufs der hinzugesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, dafs man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man mufs daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trockenen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Besser ist es jedoch, hierbei auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die Salpetersäure befindet, eine hinlängliche Menge Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam bis zur Trocknifs ab, ohne vorher die überschüssig zugesetzte Baryterde

durch Kohlensäuregas zu fällen; es wird diese durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse übergiefst man mit Wasser, und filtrirt die kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die von der kohlensauren Baryterde abfiltrirte Auflösung der salpetersauren Baryterde bis zur Trocknifs abdunsten und aus dem Gewichte des Rückstandes die Menge der Salpetersäure bestimmen. Weit besser ist es aber, aus der Auflösung der salpetersauren Baryterde die Baryterde durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man berechnet dann aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde; dies ist sehr leicht, da sich die erhaltene schwefelsaure Baryterde zu der salpetersauren Baryterde in der Auflösung eben so verhält, wie das Atomgewicht der schwefelsauren Baryterde zu dem der salpetersauren Baryterde. Aus der Menge der salpetersauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Salpetersäure.

Man mufs hierbei die Vorsicht gebrauchen, beim Abdampfen die Flüssigkeit, welche die salpetersaure Baryterde aufgelöst enthält, zuletzt nicht zu stark zu erhitzen, damit nicht ein Theil der Salpetersäure zerstört wird.

Man kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung noch auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben eine gewogene Menge von Bleioxyd setzt, und das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Die vorsichtig getrocknete Masse ergiebt nach dem Wägen die Menge der Salpetersäure. — Diese Methode giebt indessen nicht ein so genaues Resultat, wie die, die Salpetersäure vermittelst Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich im Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlensauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit sich in dem überschüssigen Bleioxyd gebildet haben

könnte. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur eine im Wasser auflösliche neutrale Verbindung.

Trennung der Salpetersäure von Basen. — Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, dafs in diesem Fall das schwefelsaure Salz von der Art sein mufs, dafs es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läfst sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpetersäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läfst, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der

Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockne Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann, in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit Wasser mengen, und durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbirt wird. Am besten ist es, das Mengen in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es noch nach Entfernung des Entbindungsapparats stark danach, so verschliefst man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit nach Oeffnung der Flasche noch stark nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so mufs man von Neuem Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit,

welche die Salpetersäure enthält, behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Mitscherlich d. j. (Poggendorff's Ann., Bd. IX. p. 403.) zuerst angegeben worden ist, untersuchen. Man übergiefst eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läfst sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zersetzung geschieht indessen sehr langsam und erfordert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trocknifs abzudampfen und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, dafs die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen auf's feinste gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alka-

lien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läfst, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts, so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läfst, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig langsam bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trockene Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlensaure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurückbleiben.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man dann die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Barylerdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läfst sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure unmittelbar bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läfst sich die Menge desselben aus dem Verluste finden.

Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt, son-

sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man mufs diese durch Schwefelsäure zersetzen, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäfsiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trocknifs; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man mufs Sorge tragen, dafs während der Destillation nichts von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trocknifs, und übergiefst die trockne Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während kohlensaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

B e s t i m m u n g d e r s a l p e t r i c h t e n S ä u r e. — Die Verbindungen der salpetrichten Säure werden am besten auf die Weise untersucht, dafs man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichtsauren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berech-

nen; ebenfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu bestimmen.

Die Menge der salpetrichten Säure in einer Verbindung kann indessen nicht blofs nach Bestimmung der Basen aus dem Verlust gefunden werden, sondern auch noch auf die Weise, dafs man die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt, diese dann bestimmt, und daraus die Menge der salpetrichten Säure berechnet. Dies geschieht am besten, wenn man auf eine gewogene Menge der Verbindung der salpetrichten Säure Hydrat von Baryumsuperoxyd, und dann Wasser bringt. Digerirt man das Ganze, so wird die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt; der Ueberschufs des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt, und bildet dann Baryterdehydrat. Man bestimmt darauf die Menge der salpetersauren Baryterde auf die Weise, wie es oben pag. 475. gezeigt wurde.

Statt des Baryumsuperoxyds könnte man auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd anwenden, um die salpetrichte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Da indessen die Salpetersäure mit dem Bleioxyd unlösliche basische Salze bildet, so kann das salpetersaure Bleioxyd nicht gut vom überschüssigen Bleisuperoxyd getrennt werden.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chemie et de Physique, T. II.* pag. 319.) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem grofsen Ueberschufs legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre

ging. Die eine dieser Glasröhren diente dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wurde noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt war, um es bei der Bestimmung des Volums stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht lag, erhitzte man nun bis zum Rothglühen, und leitete darauf das Gas dadurch. Es bildete sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmte nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxydes, indem man den Draht nach dem Versuche wog; man maſs ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit andern Gasarten werden noch auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäſsiger sein, dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Trennung des Stickstoffs vom Chlor und Jod. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit, und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältniſs derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen,

so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen und dem Volum nach bestimmt.

Trennung des Stickstoffs von der Kohle, Analyse der Verbindungen des Cyans. — Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit andern Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, dafs man die Menge des Metalls mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalls, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalls, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält.

Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, dafs

in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt umständlich angegeben werden, wefshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt, und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist defshalb schwieriger, als die der einfachen Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in den meisten Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt; auch läfst sich in den Doppelcyanüren, welche Eisencyanür oder Eisencyanid enthalten, das Eisen nicht durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefeleisen fällen, selbst wenn diese Verbindungen in Wasser auflöslich sind. Auch durch andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die Metalle vollständig fällen, werden diese, wenn sie mit Cyan verbunden sind, nicht gefällt. Selbst durch Schwefelsäure, auch wenn diese concentrirt angewandt wird, werden sie nur dann vollständig zersetzt, wenn man sie so lange damit erhitzt, bis auch die überschüssige Schwefelsäure verjagt worden ist; bei niedriger Temperatur werden sie unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so kann man aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnen.

Man kann indessen die Zerlegung dieser Doppelcyanverbindungen wenigstens in sehr vielen Fällen noch

auf die Weise bewirken, dafs man eine gewogene Menge davon, am besten im gepulverten Zustande, mit rauchender Salpetersäure in einem Kolben übergiefst, und diesen, wenn die erste Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem Cyan verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Es ist nöthig, die rauchende Salpetersäure oder das Königswasser sehr lange mit der Cyanverbindung zu digeriren, um diese vollständig zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht auch bei Anwendung von rauchender Salpetersäure gewöhnlich unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Aus den erhaltenen Oxyden bestimmt man die Menge der Metalle, und findet dann die des Cyans durch den Verlust, wenn die Verbindung kein Krystallisationswasser enthielt.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann auch in vielen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung einer solchen Verbindung, oder wenn diese in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschufs von Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan verbundenen Metalle, während das reducirte Quecksilber sich mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und aufgelöst wird. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur Untersuchung angewandten Verbindung, so wird das Eisen in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es indessen vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion nothwendig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei bleibt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueberschufs des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd gemengt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint indessen die zu sein, welche weniger empfehlungswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt wird. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach C. Gmelin (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. pag. 331.), mit dem Eisenoxyd auch

Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser oder als hygroscopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läfst sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, dafs man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyankalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder, wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behalten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge desselben kann nur bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die verschiedenen Arten der Cyansäuren mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge

des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so mufs eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei mufs man ein Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyansauren Salzen zu finden, kann man sich, nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. I. pag. 117.), verschiedener Methoden bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trocknes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher pag. 95. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine grofse Menge Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetalls, woraus sich die Quantität der Base ergiebt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Base des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trocknifs abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls die Zusammensetzung des Sal-

zes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist. Die gewöhnlichste Art, das Wasser in Substanzen zu bestimmen, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man dann den Rückstand, und findet so durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natronsalzen ist, so mufs das Salz im Platin-

tiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's Schmelzen kömmt; wenn es auf diese Weise den gröſsten Theil seines Wassers verloren hat, erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich, und wägt den Tiegel.

Wird das trockne Salz im Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydulsalze, welche Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, thut man sie in eine kleine Retorte, um sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so daſs dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, daſs eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn nun der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und

reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies mufs jedoch so geschehen, dafs vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen gröfsern Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröfsern Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten nicht verändert wird.

Die ganz genaue Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen ist indessen mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Aufser dem chemisch gebundenen Kry-

stallisationswasser enthalten alle Salze, wenn sie aus wäſsrigen Auflösungen krystallisirt sind, noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröſser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröſser oder kleiner sind. Es rührt dies mechanisch eingeschlossene Wasser von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei groſsen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den gröſsten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert und bei einer Temperatur von 30 bis 40° auf Löschpapier liegen läſst. Sind indessen die Salze zum Verwittern geneigt, wie viele Natronsalze, so muſs man sie gleich, wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz geneigt zum Zerflieſsen, so muſs man es auf die Weise trocknen, daſs man es zwischen vieles Löschpapier legt und unter einer Presse preſst. Das Löschpapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; darauf wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wäſsrigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, durch Glühen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so muſs man sie nur stark erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit groſser Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle groſs sind, so daſs dadurch ein groſser Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tiegel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei Weitem weniger heftig, wenn man das Salz vor dem

Erhitzen so fein wie möglich zerreibt, und es in diesem Zustande an einen mäfsig warmen Ort stellt.

Einige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlossene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlensaures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, wefshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichtsaure Kalkerde.

Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so dafs in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, dafs die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird bei einer solchen Hitze nicht zerstört.

Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man mufs diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen, und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben, und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läfst sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht über-

ein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies mufs so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trocknen übereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun in Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisationswasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig, dafs es auf diese Weise nicht davon getrennt werden kann. In vielen Fällen kann man dann die Menge des Krystallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: Man legt eine gewogene Menge des Salzes im fein geriebenen Zustande in ein Gefäfs, und setzt dies in eine Schale, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Temperatur des Sandes mufs indessen nicht so hoch sein, dafs das Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man dann neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger Zeit bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt es auf dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpumpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es von Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden mufs, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen mufs, ist schon früher, p. 343., gezeigt worden.

In vielen andern Salzen, welche Wasser enthalten,

welches zur Existenz der Verbindung gehört, kann man die Menge desselben auf die Weise bestimmen, daſs man eine gewogene Menge des Salzes auf die Weise, wie es weiter unten gezeigt werden soll, mit einem Uebermaaſs von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt. Enthält die Verbindung auſser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge muſs von der ganzen Menge desselben abgezogen werden.

Auſser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen so fest verbunden, daſs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemeinschaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermaaſs hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trockniſs ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure

im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so mufs man den Rückstand längere Zeit an einen warmen Ort hinstellen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läfst sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen trocknen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Wassergehalt auf diese Weise nicht gefunden werden; denn diese Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser unlösliche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht rein, sondern sehr oft mit basischen Verbindungen gemengt niederfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müfste dann noch die Menge der Base in dem erhaltenen Niederschlage durch eine besondere Untersuchung bestimmen. Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verknüpft, und man erhält doch nicht immer ein sehr richtiges Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht ganz unlöslich in Wasser

ser

ser ist. Am besten ist es daher, immer in diesen Säuren nach der oben beschriebenen Methode durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu bestimmen; man findet diese auch schon pag. 244. und 320. angeführt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen Zustande ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so braucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu mengen und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstehende Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Der Wassergehalt ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyde eine leicht schmelzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so braucht man nur das Bleioxyd in einen Platintiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu erhitzen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt, so mufs der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man mufs dann keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes Wasser, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, aus einigen aber, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In letztern findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschufs der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läfst. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschufs der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlor-

natrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden mufs, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man eine vorzügliche Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine ungewöhnliche Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen oft derselbe.

Fast auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineralwasser zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen, die Brunnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser, untersucht.

Die zu untersuchenden Mineralwasser enthalten oft viele flüchtige Stoffe aufgelöst, welche beim längeren Zutritt der atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt entweichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch denselben zersetzt werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der Kohlensäure enthalten einige Mineralwasser eine solche Menge, dafs, wenn sie in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt worden sind, oft ein Theil derselben beim Oeff-

nen verloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen in solchen Mineralwassern wird auf eine besondere Weise bestimmt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Bei der Analyse sehr vieler Mineralwasser, die nur eine höchst unbedeutende Menge von freien gasförmigen Stoffen enthalten, deren Menge oft nicht mehr beträgt, als Wasser beim längeren Stehen an der atmosphärischen Luft von derselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich nicht bei der quantitativen Analyse auf dieselben Rücksicht. Zu diesen gehören auch die Brunnenwasser, die Salzsoolen und das Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei diesen bestimmt man nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile. Die Bestimmung derselben geschieht auf gleiche Weise auch bei der Analyse der Mineralwasser, welche viele freie gasförmige Stoffe enthalten.

Analyse der Mineralwasser, welche aufser freier Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdarten aufgelöst enthalten (sogenannte alkalische Mineralwasser). Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Um ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte Menge des Mineralwassers mit grofser Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weifs, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, dafs keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise, und wägt die Flasche. Man erfährt dann das specifische Gewicht des Mineralwassers. Man bedient sich derselben Flasche während der ganzen Arbeit, nicht nur um die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser zu erfahren, welche die Flasche fafst, sondern auch, um den einen

oder den andern Bestandtheil des Wassers in einer gekannten Menge desselben einzeln zu bestimmen, wenn man eine gröfsere Menge desselben sich verschaffen kann.

Enthält das Mineralwasser sehr viele Kohlensäure, so läfst man dasselbe in einem offenen Gefäfse so lange stehen, bis sich keine Gasblase mehr an die innere Seite der Wände des Gefäfses absetzt, ehe man das specifische Gewicht des Wassers nimmt. Oft setzt sich dabei ein Niederschlag ab, der vorzüglich aus Eisenoxyd besteht, welches durch die freie Kohlensäure im Wasser aufgelöst war. — Diese Vorsicht ist nothwendig und mufs bei jeder Menge des Mineralwassers angewandt werden, welche zur Analyse der feuerbeständigen Substanzen gebraucht wird.

a) Der Inhalt einer oder mehrerer Flaschen wird vorsichtig bis zur Trocknifs abgedunstet. Dies geschieht am besten in einer Schale von Platin, die tarirt worden ist. In Ermangelung einer solchen bedient man sich einer Schale von Porcellan oder Glas. Das Abrauchen mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen; das Wasser darf während desselben nicht in's Kochen kommen. Es mufs auch, wie dies bei Abdampfungen dieser Art immer geschehen mufs, die Schale mit Löschpapier bedeckt sein, damit kein Staub das Wasser verunreinigen könne. — Nach dem Eintrocknen wird nach und nach die Schale stärker erhitzt, so dafs sie endlich am Boden gelinde glüht. Nach dem Wägen der tarirten Schale erfährt man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in einer gewissen Menge des Mineralwassers.

Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder gröfsere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche Ursach sind, dafs die feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers beim starken Erhitzen gebräunt oder geschwärzt werden. Es ist nicht möglich, die Menge der organischen Materie im Mineralwasser mit Genauigkeit zu bestimmen. Dampft man das Mineralwasser nur so weit

ab, dafs durch die Hitze die organische Materie noch nicht zerstört wird, so kann man, wegen der hygroscopischen Eigenschaft derselben, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile schwer bestimmen. Es ist daher am besten, den feuerbeständigen Rückstand beim Zutritt der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie fast ganz darin zerstört worden ist, wenn dieselbe nicht in zu grofser Menge vorhanden ist, oder wenn es nicht von besonderem Interesse ist, die Natur derselben genau zu bestimmen. Ist dieselbe in zu grofser Menge im Mineralwasser enthalten, so ist oft das Zerstören derselben durch die Hitze schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden.

Enthält das Mineralwasser sehr wenig feuerbeständige Substanzen, und mufs man daher eine grofse Menge desselben in einer gröfsern Schale abdampfen, die nicht tarirt werden kann, so ist man oft genöthigt, die Bestimmung der Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu unterlassen, weil es sehr schwer ist, dieselben aus einer gröfseren Schale in einen kleinen Platintiegel zu bringen. Einige derselben setzen sich nämlich sehr fest an die Wände der Schale während des Abdampfens an, und können von denselben nicht mechanisch losgemacht werden.

In diesem Falle ist es auch selbst nicht einmal nöthig, das Mineralwasser bis zur Trocknifs abzudampfen; man braucht es nur so weit abzurauchen, bis die auflöslichen Salze anschiefsen wollen.

b) Die gewogenen feuerbeständigen Substanzen, oder auch die nicht ganz bis zur Trocknifs abgedampfte Masse werden darauf mit Wasser behandelt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem möglichst kleinen gewogenen Filtrum filtrirt und ausgesüfst. Sie werden darauf möglichst scharf getrocknet und gewogen. Sie bestehen vorzüglich aus Kieselsäure, aus kohlensauren Erdarten und Eisenoxyd, welche gewöhnlich vorher als zweifach kohlensaure Salze im Wasser aufgelöst waren,

und manchmal auch noch Phosphorsäure enthalten, oder zum Theil auch als Fluorverbindungen darin enthalten sind. Hatte man die feuerbeständigen Bestandtheile nach dem Abdampfen des Wassers zu stark geglüht, so kann die kohlensaure Talkerde ihre Kohlensäure verloren haben.

c) Die Auflösung der im Wasser löslichen Salze kann bei genauen Analysen wiederum abgedampft und der trockne Rückstand geglüht werden. Es geschieht dies blofs, um das Gewicht derselben unmittelbar, und nicht, nach Wägung der unlöslichen Salze, durch den Verlust zu bestimmen.

Nach dem Wägen löst man die Salze wiederum im Wasser auf. Manchmal kann dabei eine sehr unbedeutende Menge ungelöst bleiben. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt.

Die Flüssigkeit wird darauf vorsichtig mit Essigsäure übersättigt und wiederum bis zur Trocknifs abgedampft. Hatte das alkalische Salz etwas Kieselsäure aufgelöst, so bleibt diese ungelöst zurück, im entgegengesetzten Falle löst sie sich klar auf.

In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit sind von Säuren gewöhnlich nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten; durch die Sättigung mit Essigsäure ist die in den löslichen Salzen enthaltene Kohlensäure verjagt worden.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurer oder salpetersaurer Baryterde, nachdem man vorher freie Essigsäure oder Salpetersäure hinzugefügt hat. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird geglüht und gewogen, und darauf der Gehalt an Schwefelsäure im Mineralwasser berechnet. Es ist dies die ganze Menge dieser Säure im Mineralwasser, wenn unter den auflöslichen Salzen desselben kohlensaures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von salpetersau-

rem Silberoxyd gesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge genau bestimmt wird. Es enthält die ganze Menge von Chlor, die im Mineralwasser enthalten ist. — Enthält das Mineralwasser eine Jodverbindung aufgelöst, so wird mit dem Chlorsilber auch Jodsilber niedergeschlagen. Bei den Analysen der Mineralwässer kann man letzteres vom Chlorsilber vermittelst Ammoniak trennen. Bei Gegenwart einer Bromverbindung wird dann auch noch Bromsilber gefällt.

Da es von Wichtigkeit ist, den Gehalt von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure sehr genau zu bestimmen, so thut man wohl daran, wenn man eine grofse Menge des Mineralwassers sich verschaffen kann, diese beide Säuren in andern Mengen des Wassers zu bestimmen. Man wendet zu diesem Ende eine durch die oben erwähnte Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers zur Bestimmung der Schwefelsäure an. Man setzt zu dem Wasser freie Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde. Es ist nicht nöthig, diese Bestimmung der Schwefelsäure im Mineralwasser besonders vorzunehmen, wenn unter den auflöslichen Salzen etwas phosphorsaures Alkali zugegen ist, da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei Bestimmung der Phosphorsäure auch die der Schwefelsäure genau geschehen kann.

Eine andere durch die Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

d) In den löslichen Salzen ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann indessen im Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein; auch können selbst sehr kleine Mengen von Phosphorsäure mit diesen Alkalien verbunden sein, obgleich bei Anwesenheit von Lithion, und besonders von Kalkerde, diese fast nur unwägbar sein können.

Man bereitet sich aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine neue Menge der feuerbeständigen Bestandtheile, und behandelt diese auf die oben in *b*) erwähnte Weise, um die löslichen Salze von den unlöslichen zu trennen. Die Auflösung der erstern wird vermittelst Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und um daraus die Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde kann, zur Bestätigung früherer Versuche, dem Gewichte nach bestimmt werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zu einem geringen Volum verdunstet, darauf in eine Flasche gethan, welche verschlossen werden kann, und in derselben mit Ammoniak etwas übersättigt. Ist ein geringer Gehalt von Phosphorsäure vorhanden, so wird derselbe nach einiger Zeit in der gegen den Zutritt der Luft geschützten Flüssigkeit als phosphorsaure Baryterde gefällt werden. Man filtrirt dieselbe, so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt, und bestimmt das Gewicht derselben, wenn ihre Menge dazu nicht zu gering ist. Auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so kann man wegen der geringen Menge in derselben nicht die Phosphorsäure auf die Weise bestimmen, wie es pag. 334. gezeigt worden ist. Man kann sie für basisch (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde halten, und den Gehalt an Phosphorsäure danach berechnen.

Die von der phosphorsauren Baryterde, wenn diese gefunden wurde, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, um die Baryterde fortzuschaffen, die von der kohlensauren Baryterde getrennte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedunstet und der trockne Rückstand bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht. Man löst das geglühte Salz in Wasser, und versetzt es mit einer Auflösung von Platinchlorid oder von Natriumplatinchlorid, dampft alles bei sehr gelinder Wärme bis zur Trocknifs, und löst den Rückstand in Alkohol

von 0,84 spec. Gewicht auf. Bei Gegenwart von Kali im Mineralwasser bleibt dann Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, aus dessen Menge die des Kali's bestimmt wird.

e) Vermuthet man im Mineralwasser Lithion, oder hat man dasselbe bei der qualitativen Untersuchung gefunden, so müssen, da die Menge desselben in jedem Falle immer ziemlich unbedeutend ist, aus einer bestimmten großen Menge des Mineralwassers die nach dem Abdampfen desselben erhaltenen löslichen Salze bloß zur Bestimmung des Lithions dargestellt werden. Zu der Auflösung derselben setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies kohlensaures Natron, dampft das Ganze bis zur Trockniß ab, und gewinnt das phosphorsaure Natron-Lithion auf die Weise, wie es pag. 7. gezeigt worden ist.

Hat man nun die Menge des Natron, so wie die der kleinen Mengen von Kali und Lithion, bestimmt, weiß man ferner die Menge der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure im Mineralwasser, so berechnet man danach die Menge des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums, und findet dann die Menge der Kohlensäure oder des kohlensauren Natrons aus dem Verlust. Die kleine Menge von Kali kann man als schwefelsaures Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohlensaures Lithion berechnen; doch nur aus einer gewissen Willkühr, indem man annimmt, daß in gemengten Salzen die stärksten Basen mit den stärksten Säuren verbunden sind.

f) Es ist nun noch der Gang der Untersuchung der Bestandtheile des Mineralwassers zu beschreiben, welche nach dem Abdampfen desselben im Wasser unlöslich geworden waren. Man löst sie in Salpetersäure auf und dampft die Auflösung bis zur Trockniß ab. Dies muß in einem Platintiegel geschehen, welchen man während der Verdunstung mit einer Glasplatte bedeckt hält. Bei Gegenwart von einer Fluorverbindung findet man dann das Glas etwas angegriffen, besonders wenn man es an-

haucht. Man sieht dieses vorzüglich, wenn man die Tropfen, welche sich an die Glasplatte setzen, auf derselben eintrocknet. Wenn dies nicht geschieht, kann man von der Abwesenheit einer Fluorverbindung überzeugt sein.

Die eingetrocknete salpetersaure Salzmasse wird darauf mit Salpetersäure angefeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Es bleibt dann Kieselsäure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt.

g) Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung wird darauf mit reinem Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstehende gröſsere oder geringere Niederschlag wird schnell, und wo möglich gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, filtrirt.

h) In der von diesem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche manchmal eine Spur von Manganoxyd enthalten kann, wenn dasselbe im Mineralwasser in nicht zu unbedeutender Menge zugegen ist (pag. 56.). Die oxalsaure Kalkerde wird auf die Weise, wie es pag. 15. gezeigt wurde, in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Menge des Mangans in der gefällten oxalsauren Kalkerde ist indessen gewöhnlich so unbedeutend, daſs sie oft kaum, nach Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, von der Kalkerde getrennt werden kann.

Die gefällte Kalkerde kann oft noch Strontianerde enthalten. Man löst die kohlensaure Kalkerde nach dem Wägen in Salpetersäure auf, und trennt von ihr die gewöhnlich sehr kleine Menge der Strontianerde auf die Weise, wie es pag. 16. angegeben ist. Es ist nothwendig, die erhaltene Strontianerde auf einen Kalkerdegehalt zu prüfen (pag. 531. des ersten Theils).

i) Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Auflösung enthält die gröſste Menge der im Mineralwasser befindlichen Talkerde. Da als Säure nur Salpetersäure

in der Flüssigkeit enthalten ist, so kann man dieselbe bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse stark glühen, um die Talkerde zu erhalten. Dies könnte nicht geschehen, wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des unlöslichen Rückstandes angewandt worden wäre. Man wägt die geglühte Talkerde. Sie enthält gewöhnlich noch etwas kohlensaures Natron, da dasselbe mit der kohlensauren Talkerde ein sehr schwer lösliches Doppelsalz bildet, welches beim Glühen zersetzt wird, wenn die Talkerde ihre Kohlensäure verliert. Aus demselben Grunde findet man oft bei der Wiederauflösung der im Wasser löslichen Salze etwas Talkerde, wie dies in *c*) erwähnt wurde.

Man behandelt den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das kohlensaure Natron auflöst, dessen Auflösung man bis zur Trocknifs abdampft, um die Menge desselben zu bestimmen. Man mufs es mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, um zu sehen, ob dadurch nicht eine kleine Menge eines zerfliefslichen Salzes gebildet wird, was Anwesenheit von Talkerde in dem kohlensauren Natron anzeigen würde.

Die geglühte Talkerde kann noch etwas Manganoxyd enthalten, welches man, nach Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure, wobei oft auch eine Spur von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und Sättigung der Auflösung mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan zu fällen suchen mufs. Die kleine Menge desselben braucht man blofs stark zu glühen und als Manganoxyd-Oxydul zu berechnen. Nach Abzug des Gewichts desselben, so wie des vom erhaltenen kohlensauren Natron, erhält man erst das der Talkerde.

Um sich noch mehr von der Richtigkeit der Menge der Talkerde zu überzeugen, kann man noch in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr durch Chlorwasserstoffsäure der Ueberschufs des Schwe-

felwasserstoff-Ammoniaks zerstört worden ist, die aufgelöste Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatze von Ammoniak fällen.

k) Der Niederschlag, welcher in *g*) durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung der Erden erhalten wurde, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. In dieser Auflösung ist die ganze Menge des im Mineralwasser enthaltenen Eisenoxyduls als Eisenoxyd enthalten; sie enthält oft noch kleine Mengen von Thonerde, von Phosphorsäure, und bei etwas reichlicher Gegenwart des letztern auch Kalkerde und etwas Talkerde, deren Menge um so gröſser ist, je weniger die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit sauer gewesen ist.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit einer Auflösung von reinem Kali übersättigt und damit gekocht. Die erhaltene Fällung von Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung, nach Sättigung derselben mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefeleisen, das etwas Schwefelmangan enthalten kann, wird auf die Weise behandelt, wie es pag. 62. gezeigt worden ist. Die kleine Menge des Mangans kann auf die bekannte Weise vom Eisen getrennt werden.

Die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, die etwas Phosphorsäure und Spuren anderer Substanzen enthalten kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, um das in ihr befindliche Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und dann nach Abscheidung des Schwefels filtrirt. In der filtrirten chlorwasserstoffsauren Auflösung kann Ammoniak einen sehr geringen Niederschlag hervorbringen, der vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde bestehen wird.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd abgeschieden worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; man läſst sie darauf längere Zeit stehen und erwärmt sie, damit alle Kohlensäure aus ihr ent-

weichen kann. Ammoniak kann dann in ihr einen geringen Niederschlag hervorbringen, der Thonerde und Phosphorsäure enthalten kann. Die Menge desselben ist gewöhnlich so gering, dafs es schwer ist, noch eine fernere Trennung der Bestandtheile desselben auf die Weise vorzunehmen, wie dies pag. 332. gezeigt wurde. Man mufs sich daher in den meisten Fällen begnügen, in denselben die Gegenwart der Phosphorsäure durch Borsäure und Eisendraht vermittelst des Löthrohrs zu beweisen, und sich überzeugen, dafs aufser Thonerde in demselben keine andere Base enthalten ist, was man schon daran sieht, dafs der Niederschlag, mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und dann durch die Flamme des Löthrohrs stark erhitzt, schön blau wird.

Bei der Analyse dieses in *g*) vermittelst Ammoniak erhaltenen Niederschlags kann man sich auch mit vielem Vortheile der Methode bedienen, die pag. 337. erwähnt wurde. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, und fällt durch's Kochen das Eisenoxyd.

Ist in dem Mineralwasser eine Fluorverbindung enthalten, so ist dieselbe gewöhnlich in diesem in *g*) vermittelst Ammoniak erzeugten Niederschlag enthalten, da gewöhnlich das Fluor als Fluorcalcium zugegen ist. Wenn man sich bei der qualitativen Untersuchung von der Gegenwart des Fluors im Mineralwasser überzeugt hat, so löst man zwar die durch Abdampfen im Wasser unlöslich gewordenen Bestandtheile des Mineralwassers in Salpetersäure auf, wie dies in *f*) gezeigt wurde, dampft aber dann nicht zur Erhaltung der Kieselsäure die Auflösung bis zur Trocknifs ab, sondern filtrirt die Auflösung von dem Theil der Kieselsäure ab, welcher sich in der Salpetersäure nicht aufgelöst hatte, und übersättigt sie dann durch Ammoniak. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen, wodurch Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird,

und auch wohl Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht, wenn in dem Niederschlage Kieselsäure enthalten war. Die saure Masse wird in vielem Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung vermittelst Ammoniak das Eisenoxyd, so wie die Phosphorsäure, die Thonerde und eine Spur von Talkerde, gefällt. Der Niederschlag wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt, und dann ferner analysirt, wie es so eben gezeigt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird aber vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche als Fluorcalcium im Mineralwasser zugegen war.

Untersucht man ein eisenhaltiges Mineralwasser, welches in verkorkten Flaschen oder Krügen versandt worden ist, so hat ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich mit dem Gerbstoff des Korkes verbunden und denselben schwarz gefärbt; ein anderer gröfserer Theil hat sich oft so fest an die innere Seite der Gefäfse angesetzt, dafs er durch mechanische Mittel nicht davon losgemacht werden kann. Er kann dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; auch den schwarz gefärbten Kork mufs man mit etwas von dieser Säure digeriren; beide chlorwasserstoffsaure Auflösungen können dann mit der Auflösung des in *g*) durch Ammoniak entstandenen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure vereinigt werden.

Bei der Berechnung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Mineralwassers führt man den gefundenen Fluorgehalt als Fluorcalcium an, da es als solches wahrscheinlich fast immer im Mineralwasser enthalten ist; die Kalkerde, Strontianerde und Talkerde werden als einfach kohlensaure Salze angeführt, weil sie als solche in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sind, obgleich sie im Mineralwasser selbst als zweifach kohlensaure Verbindungen aufgelöst sind. Aus demselben Grunde auch wird der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle im Mineralwasser als zweifach kohlensaure Oxydulverbindungen enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist

als phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde oder als Chloraluminium im Mineralwasser enthalten.

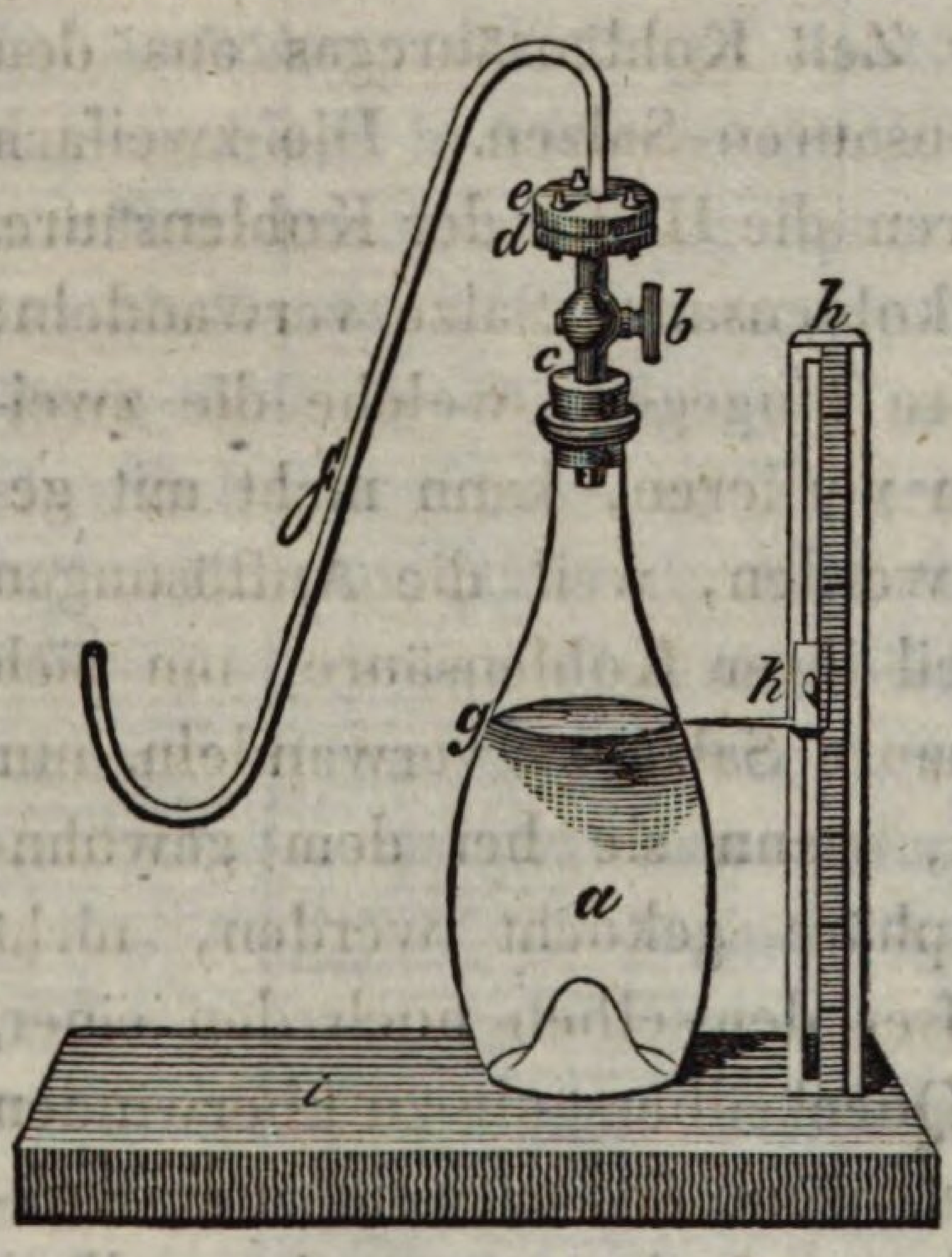
Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlensäuregas, dessen Volum in Mineralwassern bestimmt werden mufs; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen von Sauerstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von dem Gehalte der Mineralwasser an Schwefelwasserstoffgas wird erst später die Rede sein.

Das Volum des im Mineralwasser aufgelösten Kohlensäuregases mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer. Die Mineralwasser, welche sehr reich daran sind, enthalten die kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach kohlensaure Salze aufgelöst, und dann noch oft so viel freie Kohlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der Temperatur, welche demselben eigenthümlich ist, aufzulösen vermag. Gewöhnlich bestimmt man das aufgelöste Kohlensäuregas dem Volum nach auf die Weise, dafs man aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers die gasförmigen Bestandtheile durch's Kochen austreibt. Wenn nun auch hierdurch die blofs im Wasser aufgelöste Kohlensäure aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so entbindet sich zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach kohlensauren Salzen. Die zweifach kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in einfach kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche die zweifach kohlensauren Alkalien verlieren, kann nicht mit gehöriger Schärfe bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben den vierten Theil ihrer Kohlensäure, um sich in anderthalbfache kohlensaure Salze zu verwandeln, nur dann vollständig verlieren, wenn sie bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gekocht werden, nicht aber, wenn sie dabei aufser demselben noch den einer, wenn auch nicht grofsen, Quecksilbersäule zu überwinden haben, wie dies der Fall ist, wenn das entweichende Kohlensäuregas über Quecksilber aufgefangen werden soll.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führt man gewöhnlich bei den Analysen der Mineralwässer unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergiebt, etwas Unbestimmtes.

Die Menge der Kohlensäure genau zu bestimmen, welche aus einem Mineralwasser durch's Kochen ausgetrieben werden kann, wird oft, wenn das Wasser reich daran ist, dadurch schwierig, dafs, wenn eine Flasche desselben, welche mit aller Vorsicht geschöpft und verkorkt worden war, geöffnet wird, ein Theil der Kohlensäure dabei mit Heftigkeit sich entwickelt und verloren geht. Will man daher die Bestimmung der Kohlensäure im Laboratorium, entfernt von der Quelle, vornehmen, so mufs das Mineralwasser auf eine eigenthümliche Weise in Flaschen gefüllt werden.

G. Bischoff (Chemische Untersuchungen der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters, pag. 33.) bedient sich hierzu folgender Methode: In eine gläserne Flasche *a*, in welcher man, ohne dafs sie springt, Wasser über freiem Kohlenfeuer bis zum Sieden bringen kann, wird ein gut schliefsender durchbohrter Korkstöpsel eingepafst, an welchem ein messingener Hahn *b* so angebracht wird, dafs ein mit demselben verbundenes Rohr *c* in die Durchbohrung des Korkes luftdicht zu stecken kommt. Der Hahn *b* ist oben mit einer messingenen Platte *d* versehen, auf welche eine zweite *e* sorgfältig aufgeschliffen ist. Diese



Diese beiden Platten lassen sich mit dazwischen gelegtem Leder durch drei Stellschrauben luftdicht zusammenschrauben, und in einen Aufsatz der oberen Platte *e* ist die Röhre *f* gekittet.

Das Füllen dieser Flaschen mit Mineralwasser geschieht auf die Weise, dafs man sie so tief wie möglich in das Wasser hineintaucht, und nachdem sie sich ungefähr bis zu *g* angefüllt haben, sogleich mit dem Korkstöpsel, welcher sich am Hahne befindet, verschliefst. Hierauf kehrt man die Flaschen um, und bringt sie nach dem Laboratorium, wo das Wasser untersucht werden soll. Es versteht sich von selbst, dafs die Platte *e* mit der Röhre *f*, welche für alle mit Hähnen auf die beschriebene Weise vorgerichtete Flaschen pafst, zu Hause gelassen wird.

Was das Füllen dieser Flaschen mit Wasser betrifft, so kann man es bei einiger Uebung leicht dahin bringen, dafs man zu rechter Zeit die Flasche aus dem Wasser heraufzieht, damit weder zu viel, noch zu wenig Wasser in dieselbe eindringe. Sollte man dennoch zu viel oder zu wenig Wasser geschöpft haben, so darf man natürlich weder im ersten Falle das überschüssige Wasser heraus, noch im letzteren frisches nachgiefsen, denn es könnte sehr leicht etwas Kohlensäuregas entweder verloren gehen, oder auch beim Ausgiefsen aus dem ausfliefsenden Wasser in den leeren Raum der Flasche zurücktreten. Man thut daher wohl, in diesem Falle das Wasser ganz auszugiefsen, und nachdem die Flasche mehrmals in der atmosphärischen Luft stark hin und her bewegt, auch wohl einige Male hineingeblasen worden ist, damit das während des Ausgiefsens in die Flasche zurückgetretene Gas gänzlich fortgetrieben werde, füllt man sie von Neuem. Diese Vorsicht darf durchaus nicht unterlassen werden, weil sonst in der Flasche Kohlensäuregas zurückbleibt, welches von dem ausgegossenen Wasser herrührt und bei der nachfolgenden Analyse mit bestimmt wird. So darf

man auch nicht vor dem Einfüllen des Wassers die Flasche mit dem Mineralwasser ausschwenken, weil sonst der eben berührte Nachtheil in einem noch höhern Grade eintritt.

Verfährt man mit der gehörigen Vorsicht, so kann der Luftraum von *g* bis *c* nichts anders als reine atmosphärische Luft enthalten, welcher sich aber auf dem Transporte, theils durch die schüttelnde Bewegung, theils durch die erhöhte Temperatur, Kohlensäuregas beimengt, das sich nach und nach aus dem Wasser entbindet, und, als zum Mineralwasser gehörig, bei der Analyse mit bestimmt werden mufs.

Man sieht leicht ein, dafs auf einem auch noch so weiten Transport dieser Flaschen kein Gas verloren gehen kann, da Korkstöpsel und Hahn durch das Wasser selbst gesperrt werden, und mit dem Luftraum gar nicht in Berührung kommen. Wenn aber auch der Hahn nicht vollkommen schliefsen sollte, so können dadurch nur einige Tropfen Wasser verloren gehen. Sicherer verfährt man, wenn man noch um den Theil des Hahns, in welchem der Hahnschlüssel steckt, eine nasse Blase legt, und dieselbe mit Bindfaden stark anbindet. Zum Ueberflufs kann man auch den Korkstöpsel selbst mit Kitt überziehen.

Im Laboratorium mifst man vor dem Versuche die Wassermenge der Flasche vermittelst der Scale *h*, welche auf dem Brette *i* senkrecht steht, und mit dem Nonius *k*, an welchem ein Zeiger sich befindet, versehen ist. Nach Beendigung des Versuches wird das Mineralwasser ausgegossen, die Flasche mit reinem Wasser bis zum Stande des Zeigers gefüllt, und letzteres gewogen.

Während der Gasentwickelung wird die Flasche an einem schicklichen Stativ befestigt, und die Röhre *f* unter eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre oder Glocke geleitet; hierauf öffnet man den Hahn. So wie dies geschieht, entwickelt sich sogleich eine beträchtliche

Menge Gas. Man erhitzt nun nach und nach das Wasser in der Flasche durch ein untergestelltes Kohlenbecken bis zum Sieden, und hält damit so lange an, als sich noch Gasbläschen entwickeln. Kommen endlich bloſs Wasserdünste, so zieht man die Röhre *f* aus dem Quecksilberapparat heraus, und bringt sie in ein mit siedend heiſsem Wasser gefülltes Gefäſs. Da wegen der Dicke des Glases der Flasche die Wärme lange zurückgehalten wird, so siedet das Wasser noch längere Zeit fort, und das in der untern Krümmung der Röhre *f* befindliche Quecksilber bleibt eben so lange ruhig stehen und sperrt das zurückgebliebene Gas. Man kann daher ganz unbesorgt die Röhre *f* aus dem Quecksilber herausnehmen, und ohne die Mündung zu verschlieſsen in das nebenstehende Wasser bringen. So wie endlich die Wasserdünste sich verdichten, so schiebt die äuſsere Luft das Sperrungswasser durch die Röhre *f* in die Flasche, und es bleibt gewöhnlich nur ein sehr kleines Luftbläschen zurück, das gemessen wird. Auch wenn das sperrende Wasser nicht ganz kochend heiſs ist, so zerspringt doch die Flasche bei gehöriger Vorsicht nicht.

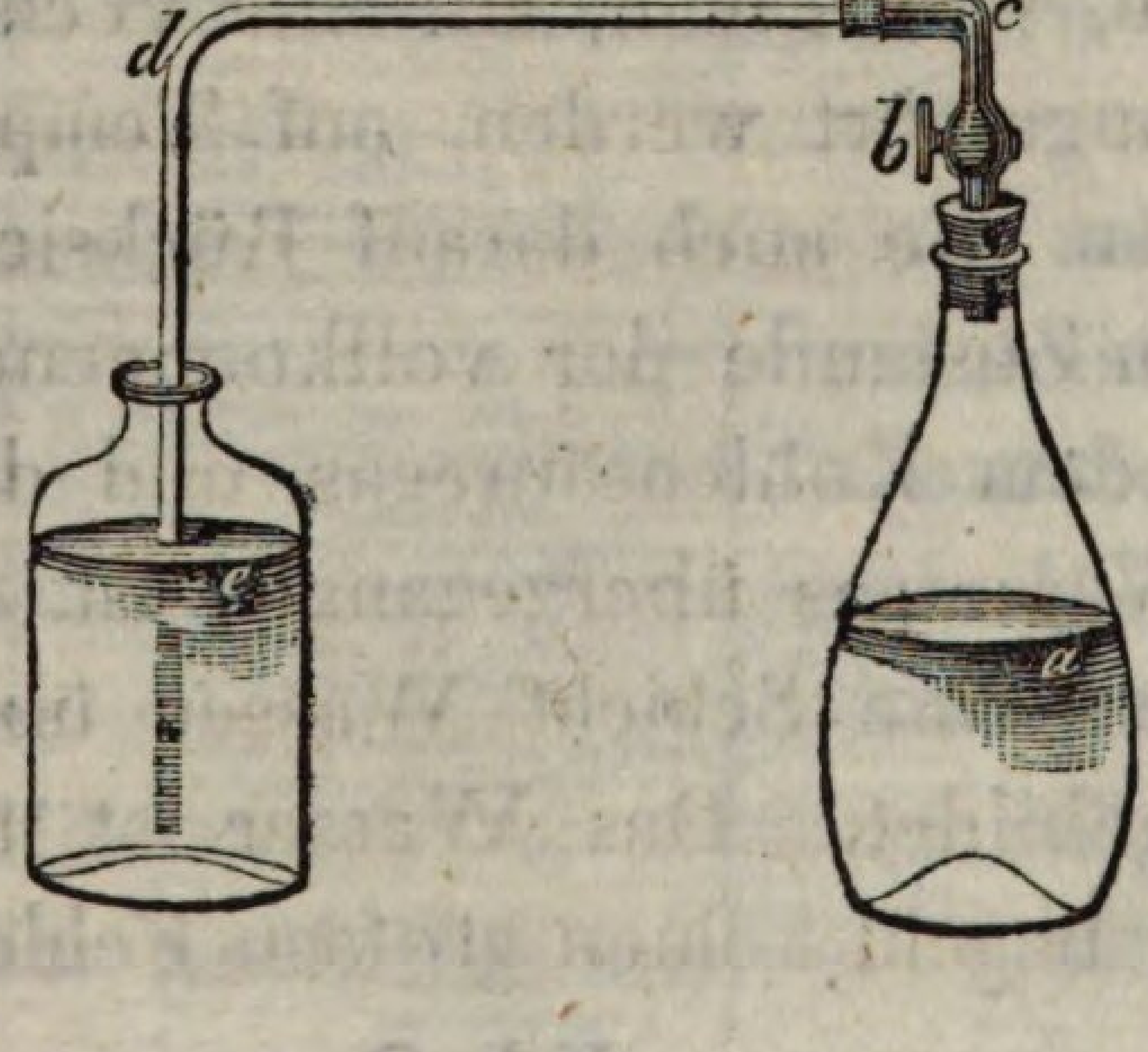
Bei diesem Verfahren kann freilich nicht, wie man sonst gewöhnlich zu thun pflegt, die als Gasentwickelungsgefäſs dienende Flasche ganz mit Wasser angefüllt werden, denn in diesem Falle würde dieselbe auf dem Transport höchst wahrscheinlich zersprengt werden.

Das in dem Quecksilberapparat erhaltene Gas wird nach dem Erkalten gemessen, wobei man, auf eine Weise, wie es weiter unten wird angeführt werden, auf Temperatur und Barometerstand, so wie auch darauf Rücksicht nimmt, daſs das Gas in dem Zustande der vollkommenen Feuchtigkeit ist. Da mit dem Kohlensäuregas und der atmosphärischen Luft viel Wassergas übergegangen ist, so hat sich nach dem Erkalten eine Schicht Wasser über der Quecksilberoberfläche gebildet. Das Wasser ist mit Kohlensäure gesättigt. Man begeht keinen groſsen Fehler,

wenn man annimmt, dafs das Wasser ein gleiches Volum Kohlensäuregas aufgelöst hat. Man kann allenfalls die Höhe der Wasserschicht, welche über der Quecksilberoberfläche steht, messen, um den Druck, welchen dieselbe auf das Gas ausübt, in Rechnung zu bringen. Das Gasbläschen, welches nach dem Versuch in der Flasche zurückblieb, wird zu diesem Gasvolum hinzugerechnet. Man läfst darauf das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren. Der Rückstand des Gases besteht gewöhnlich nur aus atmosphärischer Luft; man kann das Volum derselben, welches vielleicht im Mineralwasser enthalten war, auf die Weise bestimmen, dafs man das bekannte Volum *gc* der Flasche *a* abzieht von dem Volum der nach Absorption des Kohlensäuregases erhaltenen atmosphärischen Luft.

Wenn man übrigens den Gehalt eines Mineralwassers an atmosphärischer Luft, oder vielmehr an Sauerstoff und Stickstoff ganz genau bestimmen will, vorzüglich wenn man vermuthet, dafs diese beiden Gasarten im Mineralwasser nicht in dem Verhältnifs, wie in der atmosphärischen Luft, enthalten sind, so ist es am zweckmäfsigsten, die Flasche ganz mit dem zu untersuchenden Mineralwasser anzufüllen. Es ist indessen wohl nie der Fall, dafs es von Interesse sein könnte, diese Untersuchung anzustellen.

Will man die durch's Kochen aus einem Mineralwasser sich entwickelnde Kohlensäure nicht dem Volum,



sondern dem Gewichte nach bestimmen, so kann man sich des so eben beschriebenen Verfahrens mit einigen Abänderungen bedienen. Die zur Füllung des Mineralwassers bestimmte Flasche *a* wird in diesen Fällen ebenfalls

mit einem Korke versehen, welcher durchbohrt ist, und an welchem ein messingener Hahn *b* auf dieselbe Weise angebracht ist, wie bei der Vorrichtung, welche pag. 512. abgebildet ist. Dieser Hahn *b* ist mit einer rechtwinklicht gebogenen Hülse *c* versehen, in welcher bei dem Versuche vermittelst eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *d* angebracht werden kann. Man füllt die Flasche mit dem Mineralwasser an der Quelle auf die oben beschriebene Weise.

Zur Bestimmung der Kohlensäure bringt man darauf die rechtwinklicht gebogene Röhre *d* an, und leitet sie in eine Flasche *e*, welche verkorkt werden kann, und die eine Auflösung von Chlorcalcium, zu welcher Ammoniak gesetzt worden ist, enthält. Der Hahn der Flasche wird darauf sehr vorsichtig umgedreht, damit das Kohlensäuregas nicht mit einem Male zu heftig aus der Flasche dringt, wodurch leicht ein Theil desselben unabsorbirt von der Flüssigkeit in der Flasche *e* entweichen könnte. Man legt dann vorsichtig Kohlenfeuer unter die Flasche *a*, und bringt das Mineralwasser bis zum Kochen, in welchem man es etwas länger als eine Viertelstunde erhält.

Man hebt darauf die Flasche *a* mit der Glasröhre *d*, welche schnell abgespült werden muſs, auf, und bringt letztere in ein daneben stehendes Glas, welches bis zum Kochen erhitztes Wasser enthält. Wenn das Wasser in der Flasche *a* erkaltet, füllt diese sich allmälig vollständig mit Wasser; es bleibt nur eine unbedeutende Luftblase zurück, welche wohl vernachlässigt werden kann.

Die Flasche *e* wird nach dem Versuch sogleich verkorkt. Wenn sich die darin gebildete kohlensaure Kalkerde vollständig abgesetzt hat, wird sie schnell filtrirt und ausgesüſst. Während des Filtrirens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich sorgfältig abgehalten. Das Aussüſsen muſs nicht zu lange fortgesetzt werden, da die kohlensaure Kalkerde nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Man bestimmt dann die Menge der koh-

lensauren Kalkerde auf die Weise, wie es pag. 15. gezeigt worden ist, und berechnet daraus das Gewicht oder das Volum der Kohlensäure.

Es ist schon oben, pag. 511., angeführt worden, dafs man nicht mit Sicherheit wissen kann, wie viel Kohlensäure die im Mineralwasser enthaltenen zweifach kohlensauren Alkalien durch's Kochen verloren haben. Will man daher mit Bestimmtheit die ganze Menge der Kohlensäure im Mineralwasser wissen, so ist es nöthig, dieselbe nach dem Kochen noch zu bestimmen. Man kann dazu das gekochte Mineralwasser anwenden, nachdem sich die Flasche, in welcher der Versuch geschah, mit destillirtem Wasser angefüllt hat. Man filtrirt von demselben zuerst den durch's Kochen entstandenen Niederschlag ab, der aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, Eisenoxyd u. s. w. besteht. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von Chlorcalcium und freies Ammoniak. Die entstandene kohlensaure Kalkerde wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt. Wenn das Mineralwasser viel schwefelsaures Alkali enthält, so kann der Niederschlag der kohlensauren Kalkerde auch noch schwefelsaure Kalkerde enthalten. Will man diese nicht durch langes Aussüfsen von der kohlensauren Kalkerde trennen, so kann man, nach Bestimmung des Gewichtes derselben, dieselbe mit einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, wodurch die schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, welche mit Spiritus ausgewaschen werden mufs. Man bestimmt das Gewicht derselben, und erfährt dadurch das der kohlensauren Kalkerde, aus welchem man das der Kohlensäure berechnet.

Verwickelter wird diese Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium und Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag, aufser kohlensaurer und schwefelsaurer Kalkerde, noch

phosphorsaure Kalkerde. Es ist dies aber nur sehr selten der Fall. Wenn kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten ist, so kann die Menge des phosphorsauren Alkali's nur so gering sein, dafs sie fast vernachlässigt werden kann.

Wenn man zur Bestimmung der Kohlensäure, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, Chlorbaryum anwendet, so hat man in dem erzeugten Niederschlage, aufser kohlensaurer Baryterde, die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, welche durch blofse Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure leicht von der kohlensauren Baryterde getrennt werden kann. Die kohlensaure Baryterde ist im Wasser zwar nicht ganz unauflöslich; da dies aber auch bei der kohlensauren Kalkerde nicht der Fall ist, so verdient die Auflösung des Chlorbaryums hierbei vor der des Chlorcalciums den Vorzug.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leichtauflösliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure oder andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit ist. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, pag. 499., die Rede war.

Der Gang der Analyse könnte auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Gewöhnlich aber pflegt man vermittelst Alkohol die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und im Alkohol unauflöslichen zu trennen.

a) Man dampft mit derselben Vorsicht, wie es oben, pag. 500., angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trocknifs ab, um die

Menge der feuerbeständigen Bestandtheile desselben zu bestimmen.

Wenn hierbei eine zu starke Hitze gegeben wird, so wird, wenn Chlormagnesium im Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man mit Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, so thut man in diesem Falle am besten, den trocknen Rückstand beim Zutritt der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze zu erhitzen, bis dafs der Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen schwer ist, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile.

Auch wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

b) Der feuerbeständige Rückstand wird mit ungefähr der sechsfachen Menge Alkohol von 0,833 spec. Gewicht längere Zeit digerirt. Man befördert die Einwirkung desselben auf die Salzmasse, wenn man letztere vorher mit gehöriger Vorsicht fein gerieben hat. Das Gefäfs wird dabei mit einer Glasplatte bedeckt, um so viel wie möglich die Verdampfung des Weingeistes zu verhindern.

Die alkoholische Auflösung wird darauf durch ein gewogenes Filtrum filtrirt. Man spült mit Alkohol von der Schale alles Unaufgelöste auf das Filtrum, und sucht das, was sich fest an die Wände derselben angesetzt hat, so gut es sich thun läfst, vermittelst der Fahne einer Feder, oder auch durch Reiben mit dem Finger, wegzubringen. Das Unaufgelöste wird mit heifsem Alkohol ausgewaschen, bis sich nichts mehr darin auflöst.

Der Alkohol löst vorzüglich die Chlorverbindungen

des Mineralwassers auf, namentlich Chlorcalcium, Chlormagnesium, wenn letzteres durch zu starkes Erhitzen nicht darin unlöslich geworden ist; ferner auch Chlorkalium und Chlornatrium. Unaufgelöst vom Alkohol bleiben die schwefelsauren und auch die kohlensauren Salze der Alkalien und der Erdarten.

Da Chlorkalium und Chlornatrium weit schwerer im Alkohol, besonders wenn derselbe sehr stark ist, aufgelöst werden, als Chlorcalcium und Chlormagnesium, so pflegt man auch wohl den feuerbeständigen Rückstand des Mineralwassers zuerst mit absolutem Alkohol zu behandeln, in der Absicht, um bloſs Chlorcalcium und Chlormagnesium aufzulösen, und Chlornatrium und Chlorkalium unaufgelöst zurückzulassen, welche darauf durch Behandlung mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht aufgelöst werden. Hierbei kann man es indessen nicht vermeiden, daſs nicht etwas Chlornatrium auch gemeinschaftlich mit dem Chlorcalcium und dem Chlormagnesium aufgelöst werde.

War der Rückstand des Mineralwassers nicht geglüht, sondern war letzteres vorsichtig bei gelinder Hitze bis nahe zur Trockenheit abgedampft worden, so wird durch den Alkohol auch ein groſser Theil der im Mineralwasser enthaltenen organischen Substanz aufgelöst.

c) Die alkoholische Auflösung der Salze wird vorsichtig bis zur Trockniſs abgedampft, und die Menge des feuerbeständigen Rückstandes bestimmt. Man behandelt ihn darauf mit Wasser. Er löst sich ganz darin auf, wenn das im Alkohol aufgelöste Chlormagnesium nicht wiederum durch zu starkes Eintrocknen zum Theil zersetzt worden ist. Es bleiben auch oft Antheile einer organischen Materie, harziger Natur, zurück, wenn diese nicht nach dem Abdampfen des Mineralwassers, beim Glühen des feuerbeständigen Rückstandes, verbrannt worden sind.

Die Auflösung wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen.

Sollte im Mineralwasser eine Jodverbindung enthalten gewesen sein, so enthält das Chlorsilber Jodsilber, das von ersterem getrennt werden kann.

Der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxyds wird darauf vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber gefällt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch längeres Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoffgas befreit, darauf mit Ammoniak gesättigt, und vermittelst einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt und bestimmt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die salpetersauren Salze vollständig zerstört worden sind. Es ist gut, nach dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel zu legen und dann wiederum stark zu glühen. Der Rückstand besteht dann aus Talkerde, so wie aus kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, wenn Kali im Mineralwasser vorhanden ist.

Der gewogene geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst. Man bestimmt die Menge derselben, und darauf die der Alkalien, welche, wenn beide zugegen sind, nach der Methode getrennt werden, welche pag. 5. angegeben ist.

d) Das, was vom feuerbeständigen Rückstand des Mineralwassers in *b*) vom Alkohol nicht aufgelöst wurde, wird mit warmem Wasser behandelt, so lange dasselbe etwas auflöst. Es werden vom Wasser besonders schwefelsaure Salze aufgelöst, als: schwefelsaures Natron, und oft auch schwefelsaures Kali, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaure Kalkerde. Wenn von letzterer eine bedeutende Menge vorhanden ist, so wird eine grofse Menge Wasser zur Auflösung erfordert.

Die Auflösung wird durch so viel Essigsäure sauer gemacht, dafs dadurch bei der Uebersättigung mit Ammo-

niak keine Fällung von Talkerde entsteht. Zu der etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, um die Kalkerde zu fällen.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird durch Essigsäure sauer gemacht, und aus derselben vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt, deren Menge bestimmt wird.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand so lange geglüht, bis die darin enthaltene Essigsäure zerstört worden ist. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst, und Talkerde, so wie kohlensaure Baryterde, unaufgelöst zurückläfst. Die Auflösung der Alkalien wird bis zur Trocknifs abgedampft, um die Menge derselben zu bestimmen. Man trennt die Alkalien darauf nach der Methode, welche pag. 5. angegeben ist.

Das, was das Wasser nicht aufgelöst hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; man trennt die unaufgelöste schwefelsaure Baryterde, welche man fortwirft, von der Auflösung der schwefelsauren Talkerde, welche bis zur Trocknifs abgedampft und deren Menge bestimmt wird.

e) Der Rückstand, der weder vom Alkohol noch vom Wasser gelöst wird, wird mit Salpetersäure behandelt, wobei gewöhnlich Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man dampft das Ganze in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockne Masse mit Salpetersäure, und behandelt sie nach einiger Zeit mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung kann enthalten: Talkerde, Kalkerde, manchmal auch Strontianerde, welche als kohlensaure Salze im Rückstand enthalten waren. Wenn in dem Mineralwasser viel Chlormagnesium

enthalten ist, und der Rückstand sehr stark erhitzt wurde, so kann der Talkerdegehalt in der salpetersauren Auflösung oft bedeutend sein; sie enthält dann auch noch Chlorwasserstoffsäure. In einigen Fällen enthält die salpetersaure Auflösung auch Phosphorsäure, Fluorcalcium, Thonerde, theils wenn diese an Phosphorsäure gebunden ist, theils auch, wenn die Thonerdesalze des Mineralwassers im trocknen Rückstand zu stark erhitzt worden sind, Eisenoxyd, Manganoxyd. Man untersucht diese Auflösung, wie die salpetersaure Auflösung des unlöslichen Rückstandes des kohlensäurehaltigen Mineralwassers, auf die Weise, wie es oben, pag. 505., von *f*) an angegeben ist.

Die Behandlung der feuerbeständigen Bestandtheile eines Mineralwassers vermittelst Alkohol ist eigentlich nicht sehr zu empfehlen, besonders wenn die Menge der in demselben enthaltenen schwefelsauren Kalkerde nicht sehr bedeutend ist, und man bedeutende Mengen des Wassers sich verschaffen kann. Besser ist es, den feuerbeständigen Rückstand blofs durch Wasser in lösliche und unlösliche Bestandtheile zu trennen, wozu freilich eine bedeutende Menge von Wasser erforderlich wäre, wenn die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Wasser bedeutend ist. In der wäfsrigen Auflösung bestimmt man dann die Mengen von Chlor, Schwefelsäure und die der Basen auf die Weise, wie es oben, pag. 502., gezeigt worden ist.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mineralwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpetersäure in demselben gefunden, so ist die quantitative Bestimmung derselben schwer. Hat man den abgedampften Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so sind gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers von demselben aufgelöst worden; enthält indessen dasselbe Kali, so ist salpetersaures Kali in dem vom Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen,

so wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor bestimmt und berechnet hat, wie viel diese an Basen aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, dafs man annimmt, der Ueberschufs der Basen sei an Salpetersäure gebunden. Will man die Mengen derselben unmittelbar bestimmen, so mufs man aus einer Auflösung der Salze den Chlorgehalt durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chlorsilbers die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die concentrirte Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise behandeln, wie es pag. 481. angegeben ist.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser. — Bei der Analyse der Mineralwasser, welche freies Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches Schwefelmetall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas ein wasserstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (Hepatische Mineralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des Schwefels, die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch im Schwefelmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch, dafs man zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine Auflösung eines Metalloxyds setzt, welches ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entweder eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von essigsaurem Bleioxyd oder von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bestimmt man die Menge des Schwefels im Mineralwasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so mufs zu letzterer ein Ueberschufs von Ammoniak gesetzt werden, welches verhindert, dafs mit dem Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederfalle, sondern, bei Anwesenheit von Jodverbindungen, nur Jodsilber, wenn durch das Ammoniak selbst nicht ein Niederschlag im Mineralwasser entsteht. Ist dies der Fall, so kann man vor dem Zusatz von salpetersaurer Silberoxydauflösung zum Mineralwasser Ammoniak setzen, den entstandenen Niederschlag abfiltriren, und dann vermittelst Sil-

beroxyd Schwefelsilber fällen. Nachdem sich dasselbe gut abgesetzt hat, kann es auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und seiner Menge nach bestimmt werden, woraus man die des Schwefels im Mineralwasser berechnet.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd an, zu welcher man freie Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwefelblei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch Chlorblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar aufser Schwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxydauflösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das Schwefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, so kann man die Menge desselben nicht so genau bestimmen, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die Anwendung der salpetersauren Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwefels im Mineralwasser den Vorzug verdient.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mineralwassers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt hat, so bestimmt man in einem andern Theile desselben die feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese nach den oben beschriebenen Methoden. Während des Eindampfens zersetzt sich das im Mineralwasser enthaltene auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genommen werden mufs.

Die Mineralwasser, welche kohlensaure Alkalien enthalten, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, sondern ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die Mineralwasser zweifach kohlensaure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus ihnen, durch Erhitzung in einer Retorte, neben Kohlensäuregas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Enthält ein Mineralwasser neben freier Kohlensäure auch freies Schwefelwasserstoffgas, so werden beide durch Erhitzung des Wassers in einer Retorte ausgetrieben, und das Volum beider gemeinschaftlich bestimmt. Man läfst

darauf das Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher freie Essigsäure gesetzt worden ist, absorbiren, und dann das Kohlensäuregas vermittelst Kalihydrat. Dann bleibt gewöhnlich Stickstoffgas zurück, welches bisweilen noch mit einer äufserst geringen Menge von Sauerstoffgas gemengt sein kann.

Wenn man die entwickelten Gasarten über Quecksilber aufgefangen hat, so ist es nöthig, das Schwefelwasserstoffgas sehr bald nach Bestimmung des Volums des Gasgemenges absorbiren zu lassen, weil es bei längerer Berührung mit dem Quecksilber von demselben langsam zersetzt wird, indem, unter Bildung von Schwefelquecksilber, Wasserstoffgas frei wird.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, dafs das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, dafs man an der Quelle dasselbe in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschliefst, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man läfst darauf das Schwefelwasserstoffgas und das Kohlensäuregas auf die Weise absorbiren, wie es so eben angegeben ist, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so aufserordentlich gering, dafs das Volum desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine grofse Flasche, deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschliefst dann die Mündung der Flasche mit dem Finger oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet dieselbe unter einer Auflö-

sung von salpetersaurem Silberoxyd oder von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases statt gefunden hat, welches, da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, eine höhere Temperatur hat, tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche, als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschliefst darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des gebildeten Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man das Volum des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein auflösliches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch ein unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmälige Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. Hat man in diesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den Schwefelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unterschweflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwefelsilber und schwefelsaures Salz gebildet hat. Man kann in diesem Falle den Schwefelgehalt des Mineralwassers durch eine Kupferoxydauflösung als Schwefelkupfer bestimmen (pag. 526.), und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure durch eine Silberoxydauflösung (pag. 314.).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern aufgefunden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden. Die quantitative Bestimmung derselben geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des Werkes abgehandelt worden sind.

Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen. — Wenn Wasserstoff als Gas mit andern Gasarten gemengt ist, so bestimmt man das Volum, und somit auch die Quantität desselben durch die Raumverminderung, welche statt findet, wenn das Gasgemenge mit einer bestimmten Menge Sauerstoffgas gemengt

mengt und angezündet wird. Aus der Raumverminderung ergiebt sich, wenn Sauerstoffgas zurückbleibt, das Volum des Wasserstoffgases; es beträgt zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases.

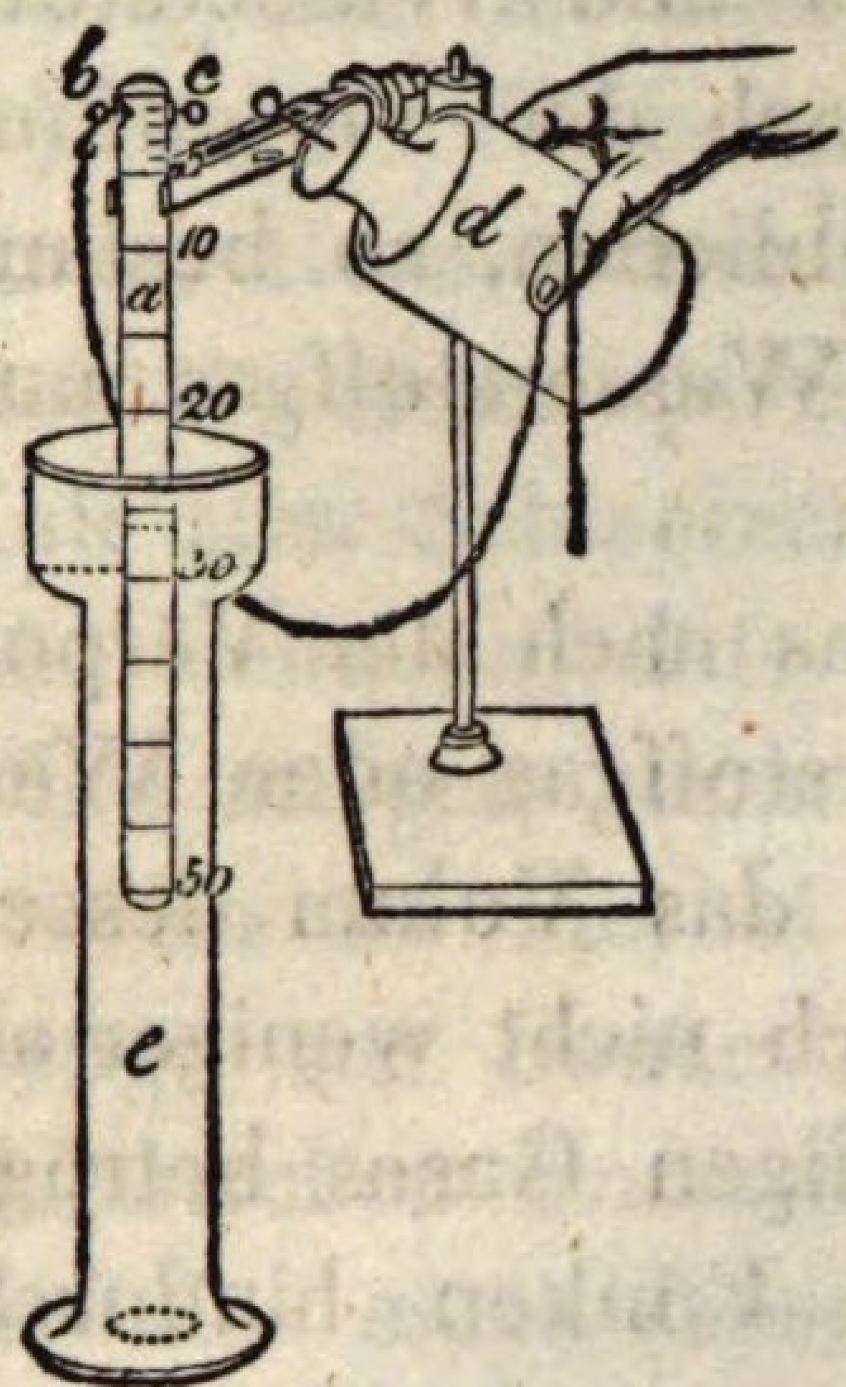
Zu diesem Versuche bedient man sich eines Instruments, das weiter unten abgebildet ist; es besteht aus einer Glasröhre *a*, die von dickem Glase sein mufs, und an einem Ende zugeschmolzen, am andern offen ist. Nahe dem zugeschmolzenen Ende gehen zwei Drähte von Eisen oder Platin, *b* und *c*, durch das Glas. Sie sind so luftdicht eingekittet, oder bei dünneren Glasröhren eingeschmolzen, dafs sie innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder einigen Linien gegenüber stehen, aber sich nicht berühren; aufserhalb der Röhre können beide Drähte abgerundet sein. Der Raum innerhalb der Röhre ist nun in gleiche Theile getheilt. Bei den Versuchen, um blofs das relative Verhältnifs von gemengten Gasarten zu finden, können die Theile willkührlich sein; in anderen Fällen, vorzüglich wenn man aus dem Volum des gemessenen Gases das Gewicht desselben berechnen will, bedient man sich als Maafseinheit eines Cubikcentimeters.

Man verfährt, um die Theilung genau zu bekommen, auf folgende Weise: Man schmilzt eine kleine Glasröhre an einem Ende zu, und füllt sie mit so viel Quecksilber, als ein Cubikcentimeter davon einnimmt, wozu, da bei $+4^{0}$ ein Gramm Wasser nöthig ist, um ein Cubikcentimeter anzufüllen, so viel Gramm Quecksilber gehören, als das specifische Gewicht des angewandten Quecksilbers gröfser ist, als das des Wassers. Darauf schneidet man den übrigen Theil der Glasröhre ganz nahe der Quecksilberoberfläche ab, und schleift, je nachdem es erforderlich ist, mehr oder weniger vom Rande derselben ab. Auf diese Weise bewirkt man, dafs die Röhre, wenn sie mit Quecksilber angefüllt ist, und das überstehende

Quecksilber mit einer kleinen, matt geschliffenen Glasplatte abgestrichen worden ist, genau einen Cubikcentimeter davon enthält. Diesen Cubikcentimeter Quecksilber giefst man nun in die Glasröhre, die eingetheilt werden soll; man hat sie genau senkrecht aufgestellt, und bezeichnet durch einen Strich mit dem Diamant auf der Aufsenseite der Röhre den Stand des Quecksilbers. Es wird dies nun so oft wiederholt, bis die ganze Röhre eingetheilt worden ist.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, dafs nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurückbleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man dann noch mit der Fahne einer Feder längs der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läfst eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, da hineinsteigen. Hierauf bringt man diese Glasröhre *a* in ein gröfseres, mit Quecksilber gefülltes, Glas *e*, dessen Höhe wenigstens eben so grofs, wie die der Glasröhre *a* sein mufs. Um die Glasröhre *a* fortbringen zu können, stellt man sie in der Quecksilberwanne in einen kleinen Porcellantiegel, und setzt sie mit diesem in das Glas *e*. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann, wie es in beistehender Figur abgebildet ist.

Hierauf entzündet man das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electri-



schen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man eine Metallkette oder einen metallischen Draht mit einem Ende um den Draht *b* windet, und das andere Ende davon um die äufsere Belegung einer geladenen Leidener Flasche *d* legt. Den Knopf der Flasche bringt man dann an den Draht *c*, wodurch ein electrischer Funken von *c* bis *b* durch das Gasgemenge springt, und dieses entzündet.

Bestand ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und zwar aus zwei Volum des ersteren und mehr als einem Volum vom letzteren, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterm Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt dann die Glasröhre *a* so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und mifst das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältnifs der gemengten Gasarten. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Sauerstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gemenge aus 6 Raumtheilen Wasserstoffgas und 6 vom Sauerstoffgas.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volum Wasserstoffgas und weniger als einem Volum Sauerstoffgas, so ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man mifst das Volum desselben und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasgemenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. — Bestand z. B. das zu untersu-

chende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas aus 12 Raumtheilen, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Wasserstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gasgemenge aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgas.

Weiſs man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electrischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorhin Wasserstoffgas zurückgeblieben. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Gas übrig geblieben, von denen man nicht weiſs, ob sie aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas bestehen, so setzt man zu diesen 1½ Raumtheile Sauerstoffgas, und leitet den electrischen Funken durch. Verschwindet dadurch das Gas gänzlich, so war das nach der ersten Verpuffung übrig gebliebene Gas Wasserstoffgas, und die 12 Raumtheile des untersuchten Gasgemenges bestanden aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgas.

Um bei diesen Versuchen das Sauerstoffgas in die Glasröhre hineinzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chlorsaures Kali in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen noch so, daſs das Ganze dadurch zu einer kleinen Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chlorsaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwickelung sieht, daſs Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man

die Spitze der Glasröhre zu, und läfst die kleine Retorte erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte unter Quecksilber ab, und bringt das chlorsaure Kali zum Schmelzen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann so, dafs das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, dafs ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electrischen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volum des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B., nach Davy (Gilbert's Annalen, Bd. LV. pag. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder, nach Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Band XX. pag. 52.), nur 9½ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich im Augenblick der Entzündung aufserordentlich stark ausdehnt, so mufs das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbrennung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gröfser, so mufs man befürchten, dafs bei der Entzündung des Gases durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird.

Da es jedoch bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorgeschlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der

gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, dafs nahe dem offenen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Gröfse, dafs ein Kork hindurch gehen kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschliefst. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Korke mit dem Gasgemenge anfüllen, und den electrischen Funken hindurch schlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, dafs die Röhre springt.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird, wie durch die Entzündung vermittelst des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An dieser befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmälig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel vermittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre, und bestimmt dann das Volum des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist.

Die Anwendung des Platinschwammes hat den grofsen Vortheil, dafs man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat, wie durch Entzündung des Gasgemenges durch den electrischen Funken; bei genauen Versuchen mufs man daher sich nicht

des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, dafs es nicht mehr durch den electrischen Funken entzündet werden kann, bedient man sich dieser Platinkugeln mit grofsem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, Bd. II. pag. 210.) geschieht auf die Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältnifs des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, dafs man sich dann Röhren von gröfserem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen Versuchen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Untersuchungen von Gasen, ist es, besonders wenn man mit gröfsern Mengen arbeitet, durchaus nothwendig, dafs man drei Umständen, die bei der quantitativen Untersuchung fester Körper nicht berücksichtigt zu werden brauchen, eine besondere Aufmerksamkeit schenkt. Nimmt man hierauf keine Rücksicht, so können die gefundenen Resultate oft bedeutend fehlerhaft sein.

Der erste und gewifs der wichtigste von diesen drei Umständen ist die Beobachtung der Temperatur. Das Gas mufs, wenn das Volum desselben gemessen werden soll, dieselbe Temperatur wie die umgebende Luft haben. Hat man ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, und will man das rückständige Gas messen, so mufs man hiermit längere Zeit warten, damit es sich vorher gehörig abkühlt. Hat sich indessen während der Zeit, in welcher das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gemessen, und nachher das des zurückgebliebenen Gases wieder bestimmt wurde, die Temperatur im Zimmer geändert, so mufs hinsichtlich der Resultate eine Correction gemacht werden. Dieselbe Correction geschieht auch bei Gasversuchen, von denen noch weiter unten die Rede sein wird, wo man ein Volum

irgend eines Gases, das bei einer gewissen Temperatur gemessen worden ist, mit einem andern Volum, das bei einer ganz andern Temperatur gemessen und gewogen worden ist, vergleichen will, um das Gewicht desselben zu erfahren. Da alle Gasarten durch jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers um 0,00375 ihres Volums, das sie bei 0° einnehmen, durch die Wärme ausgedehnt werden, so berechnet man zuerst, wie viel das Volum des gemessenen Gases bei 0° betragen würde. Man findet dann leicht, wie viel zu diesem Volum hinzukommen mufs, wenn das Gas bei irgend einer höheren Temperatur als 0° gemessen worden ist. Es sind z. B. 100 Volum des Gases bei +10° Temperatur gemessen worden, man will indessen wissen, wie viele Volum dies bei +20° sein würden. Hätte man die 100 Volum bei 0° gemessen, so würden sie sich, wenn die Temperatur bis 10° erhöht worden wäre, um 10×0,00375 oder um 0,0375 ihres Volums vermehrt, und dann 103,75 Volum betragen haben. Würde die Temperatur auf 20° erhöhet worden sein, so würden sie sich um 20×0,00375 oder um 0,075 ihres Volums ausgedehnt, und dann 107,5 Volum betragen haben. Es verhalten sich daher 100 Volum bei 10° gemessen zu demselben Gas bei 20° gemessen, wie 103,75:107,5; die bei 10° gemessenen 100 Volum werden daher bei 20° 103,61 Volum betragen.

Die Beobachtung des Barometerstandes ist der zweite Umstand, der bei genauen Untersuchungen von Gasgemengen ebenfalls nothwendig berücksichtigt werden mufs. Die Bestimmung der Veränderungen, die das Volum eines Gases beim Wechsel des Barometerstandes erleidet, ist ganz einfach; da sich dies im umgekehrten Verhältnifs ändert, wie der Barometerstand. Das Volum von zwei gleichen Mengen Gas bei 0,760 Meter Barometerstand und bei 0,750 Meter Barometerstand gemessen, verhält sich zu einander wie 0,750:0,760; beträgt daher das Volum eines

Gases bei 0,760 Meter Barometerstand 100, so wird es bei 0,750 Meter Barometerstand 101,3 betragen.

Obgleich nun eigentlich die Veränderungen, die der Barometerstand während der Versuche, wenn sie nicht einige Tage dauern, erleidet, oft unbedeutend sind, und in einigen Fällen gar nicht berücksichtigt zu werden brauchen, so werden doch die Correctionen wegen des Barometerstandes überaus wichtig, wenn das gemessene Gasvolum, wie das sehr häufig der Fall ist, bei einem geringeren Drucke gemessen worden ist, als der der Atmosphäre ist, welcher durch das Barometer angezeigt wird. Wenn z. B. ein Gasgemenge bei dem gewöhnlichen Druck der Luft über Quecksilber in einer graduirten Glasröhre auf die Weise gemessen worden ist, daſs der Stand des Quecksilbers innerhalb und auſserhalb der Glasröhre gleich ist, und darauf, wenn der gröſste Theil des Gasvolums, entweder durch Verbrennung oder durch Absorption, verschwunden ist, beim Messen des rückständigen Gasvolums, wegen der geringen Tiefe der Quecksilberwanne, die Glasröhre nicht so weit herabgedrückt werden kann, daſs der innere Quecksilberstand mit dem äuſsern in eine Ebene kömmt, so befindet sich dann das Gas dadurch, daſs das Quecksilber innerhalb der Röhre höher steht, in einem ausgedehnteren Zustande. In diesem Falle miſst man genau den Abstand zwischen der Quecksilberoberfläche innerhalb der Glasröhre und der auſserhalb derselben. Man zieht diese Höhe von dem Barometerstande ab, bei welchem das Gas früher gemessen worden ist, und hat dann den wahren Druck des rückständigen Gases. Die Berechnung ist nun ganz dieselbe wie vorher. War das ganze Gasvolum bei 0,760 Meter Barometerstand gemessen worden, und beträgt darauf der Abstand zwischen der innern und äuſsern Quecksilberoberfläche bei dem rückständigen Gase 0,300 Meter, so erleidet diese nur einen Druck von 0,460 Meter.

Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden mufs, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn ein zu untersuchendes Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas besteht, und vollkommen trocken ist, so ist nach der Verpuffung durch den electrischen Funken das rückständige Gas durch die Entstehung von Wasser vollkommen feucht. Dasselbe ist bei andern Gasgemengen der Fall, wenn durch Absorption vermittelst einer wäfsrigen Flüssigkeit ein Theil des Gases hinweggenommen worden ist. Hat man daher das rückständige Gasvolum auf die gewöhnliche Weise gemessen, indem man die Oberflächen des Quecksilbers aufserhalb und innerhalb der Glasröhre oder der Glasglocke in dieselbe Ebene gestellt hat, so mufs man von diesem Volum noch das des Wassergases abziehen, welches der Temperatur nach darin enthalten sein kann. Wie viel dies beträgt, kann man leicht, wenn das Gas den höchsten Grad der Feuchtigkeit hat, nach Tabellen in den Lehrbüchern der Chemie und Physik berechnen (Berzelius Lehrbuch, Bd. I. pag. 378.); man findet dort, einer wie hohen Quecksilbersäule bei jedem Thermometergrade das Wassergas das Gleichgewicht halten kann. Beträgt z. B. das feuchte Gas 100 Volum bei 0,760 Meter Barometerstand der Luft, und einer Temperatur von $+10^{\circ}$ C., so kann sich darin eine Menge Wassergas befinden, die einer Quecksilbersäule von 9,5 Millimeter das Gleichgewicht hält. Es müssen daher diese 9,5 Millimeter von dem Barometerstande der Luft abgezogen werden, wenn man wissen will, wie viel Volum das Gas bei dem oben angegebenen Barometerstande im trocknen Zustande einnehmen würde. Da sich nun 0,760 Meter zu 0,7505 Meter verhalten wie 100 Volum des feuchten Gases zu dem trocknen Gase, so beträgt das Volum des trocknen Gases 98,7. — Hat man einen Theil des Gases durch eine Flüssigkeit absorbiren lassen, so mufs auch der Druck dieser Flüssigkeit, welche über dem Quecksilber steht, in Rechnung

gebracht werden; besser ist es indessen, diese, wenn es angeht, durch Löschpapier einsaugen zu lassen.

Aufserdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. pag. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockne Gasarten, wenn sie über Quecksilber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit atmosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dafs die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und dafs so durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommner Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man mufs deshalb nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Trennung des Wasserstoffgases vom Stickstoffgase, und des Stickstoffgases vom Sauerstoffgase. Analyse der atmosphärischen Luft. — Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, geschieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es eben gezeigt worden ist; es war daher nicht nöthig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen einzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man das Volum desselben und setzt zu demselben ungefähr halb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wiederum das Volum des Gasgemenges, und läfst den electrischen Funken hindurch schlagen. Aus der Raumverminderung ergiebt sich dann leicht die Menge Wasserstoffgas, welche im Gasgemenge enthalten war und zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn auch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch die hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewesen sein,

um es in Wasser zu verwandeln. Das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauerstoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases, wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann, statt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist etwas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasserstoffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von Sauerstoffgas. Ist es nicht nöthig, dafs das hinzuzusetzende Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei, so entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbindungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die Entbindungsflasche, in welche man Zink legt und dasselbe mit Wasser übergiefst, mufs durch einen Kork luftdicht geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher gebohrt worden sind. Durch das eine geht ein Trichter mit langem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche reicht; durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröhre. Es ist gut, eine sehr kleine Entbindungsflasche anzuwenden. Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter gegossen hat, mufs man noch so lange warten, bis das entweichende Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparat getrieben hat, und, wenn es angezündet wird, ganz ruhig brennt. Die Gasentwickelung mufs übrigens sehr langsam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel Wasser mit fortgeführt wird.

Man läfst alsdann so viel Wasserstoffgas zu dem Gasgemenge treten, dafs das Volum desselben noch einmal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserstoffgas würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge des zu untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn dies aus

reinem Sauerstoffgase bestände und gar kein Stickstoffgas enthielte. Will man indessen die atmosphärische Luft untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas gegen 1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läfst man weniger Wasserstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasgemenge, hinzu treten. Wenn nun das Volum des hinzugeleiteten Gases genau gemessen worden ist, leitet man den electrischen Funken durch das Gasgemenge. Ein Drittel der Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum des Sauerstoffgases in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgases ergiebt sich die des Stickstoffgases. — Betrug das Gasgemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas 15 Raumtheile, und sind, nach einem Zusatze von 7 Raumtheilen Wasserstoffgas, von den 22 Raumtheilen nach Verbrennung durch den electrischen Funken 9 Raumtheile verschwunden, so bestanden jene 15 Raumtheile aus 3 Raumtheilen Sauerstoffgas und 12 vom Stickstoffgas.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich stark feucht ist.

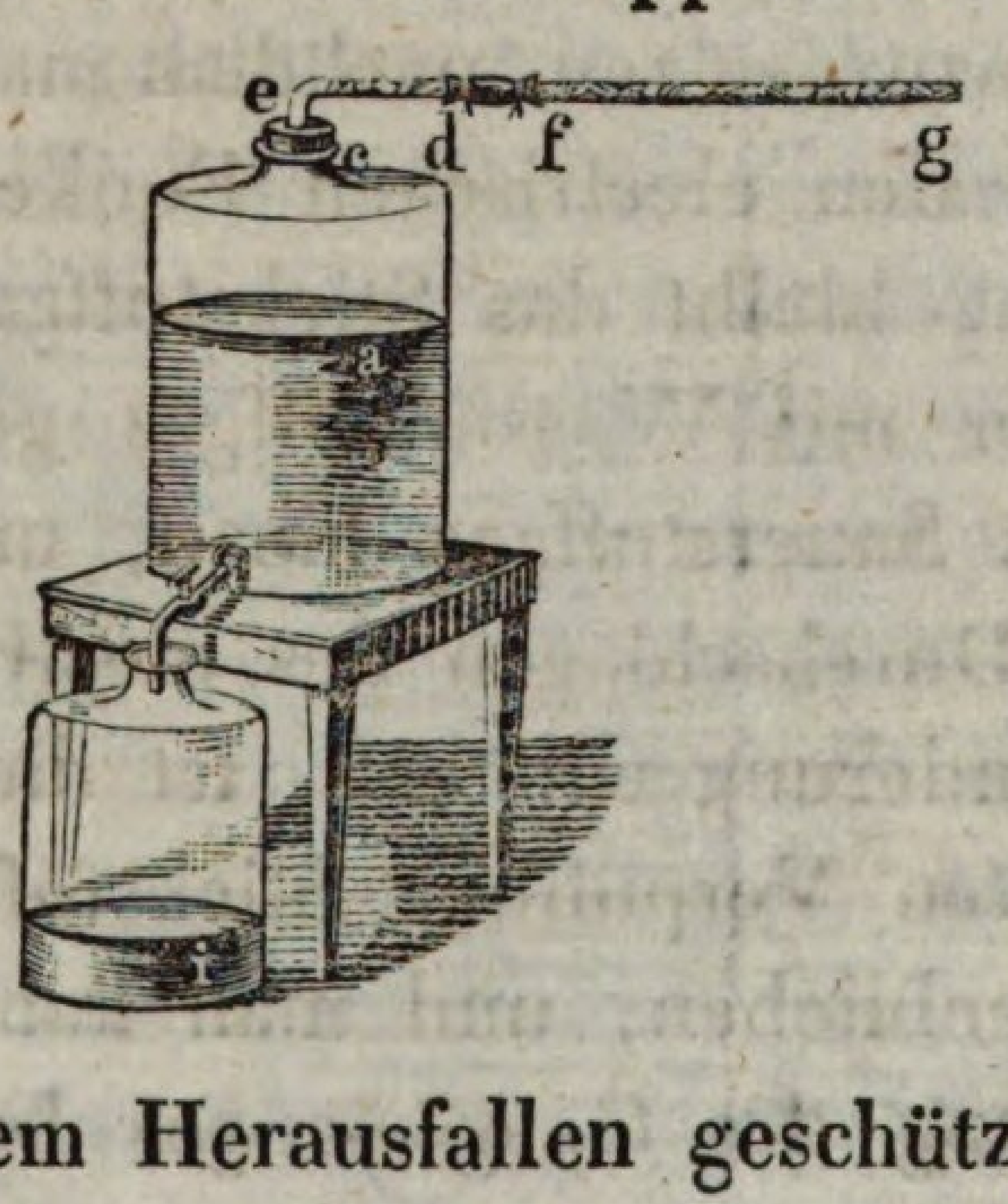
Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läfst man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electrischen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob nun noch beim Durchschlagen des electrischen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurückgeblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges be-

rechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läfst nun Wasserstoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läfst, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas und Schwefelkalium bewirkt wird.

Die atmosphärische Luft enthält, aufser Stickstoffgas und Sauerstoffgas, noch sehr kleine Mengen von Kohlensäuregas und von Wassergas. Zur Bestimmung der Menge des letztern hat man mehrere Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf eine mittelbare Weise erkennen kann.

Um indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft unmittelbar zu bestimmen, bedient sich Brunner (Poggendorff's Annalen, Band. XX. pag. 274.) eines sehr einfachen Apparates. Ein cylindrisches Gefäfs *a* ist mit einem Hahne versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *de* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor



dem Herausfallen geschützt sind. Bei *d* wird vermittelst

einer Cautschuckröhre die Röhre *gf* angefügt, welche eine hygroscopische Substanz enthält. Hierzu wendet Brunner so viel feinen Asbest an, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu belegen, und die der durchstreichenden Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergröfsern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu grofses Hindernifs entgegen zu setzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig wie möglich befeuchtet. Nach Brunner ist die mit Asbest gemengte Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen. Die Röhre wird vor dem Versuche genau gewogen.

Man läfst darauf aus dem Gefäfse *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäfs *i* gelassen, in welchem man dasselbe messen kann. Das abgelassene Wasser wird durch ein eben so grofses Volum atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *gf* strömen mufs, und in derselben seinen Wassergehalt der Schwefelsäure abgiebt. Damit dies so vollständig wie möglich geschieht, mufs die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfliefst, einigermafsen regulirt werden. Geschieht das Abfliefsen zu schnell, so könnte ein Theil des Wassergehaltes der Luft von der Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Wägt man nach dem Ausfliefsen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschufs die Menge des Wassers in einem bestimmten Volum der Luft. — Damit nicht durch eine höchst geringe Verdunstung des Wassers im Gefäfs *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Schwefelsäure vermehrt werde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas zu finden, bedient sich Saussure (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. pag. 391.) eines Ballons von bekanntem Inhalt, welcher eine enge und gut verschliefsbare Oeffnung hat. In diesen wird, nachdem die Luft

aus demselben durch die Luftpumpe ausgeleert, und derselbe wieder mit zu prüfender Luft gefüllt worden ist, Baryterdewasser gegossen, der Ballon verschlossen und gut umgeschüttelt; man läfst ihn darauf längere Zeit stehen. Länger indessen als einige Tage darf das Barytwasser nicht in Berührung mit der Luft stehen, weil sich sonst, aufser kohlensaurer Baryterde, Krystalle von Baryumsuperoxyd bilden. Die erzeugte kohlensaure Baryterde wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlage heraus, läfst es sich setzen, giefst das klare Wasser ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mittelst Chlorwasserstoffsäure die an den Wänden des Ballons haftende kohlensaure Baryterde fort. Man vermischt darauf beide chlorwasserstoffsaure Flüssigkeiten, und fällt sie durch Schwefelsäure. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Kohlensäure in der kohlensauren Baryterde.

Eine ähnliche Methode, wie sich Brunner bedient, um den Wassergehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, könnte wahrscheinlich auch sehr gut zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts derselben dienen. Man müfste nur die Röhre *gf* mit einer Substanz füllen, welche leicht das Kohlensäuregas absorbirt, wie Kalihydrat, durch welches man das Wasser und das Kohlensäuregas der Luft gemeinschaftlich erhält. Bestimmt man dann durch einen andern Versuch, vermittelst Schwefelsäure, den Wassergehalt allein, so ergiebt sich dann der der Kohlensäure.

Trennung des Wasserstoffs vom Stickstoff. Bestimmung des Ammoniaks. — Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es mufs hier

hier nur gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft viele Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man, wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in auflöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des im Salze enthaltenen Wassers. Alle Verbindungen, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten Wasser, von dem wenigstens immer ein Theil mit zur Existenz des Salzes gehört, und nicht daraus verjagt werden kann, ohne zugleich eine Zersetzung des Salzes zu bewirken.

Will man in einer Verbindung die Menge des Ammoniaks bestimmen, so zersetzt man sie durch eine bestimmte Menge einer starken Base in der Hitze, und bestimmt die Menge des dabei entweichenden Wassers. Aus der Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base findet man nach der Zersetzung die Menge der Säure, die mit dem Ammoniak verbunden war, woraus sich dann die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des entwichenen Wassers ergiebt. Wenn man den Gehalt an Wasser in dem ammoniakalischen Salze bestimmt hat, so läſst sich hieraus die Menge des Ammoniaks leicht berechnen. Man kann indessen auch die Menge des entweichenden Am-

moniaks unmittelbar finden, wenn man dies in Chlorwasserstoffsäure leitet, und die Menge des Chlorwasserstoff-Ammoniaks bestimmt, die dadurch gebildet wird.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüttet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie pag. 417. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein mufs, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern mufs ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäfses vermittelst der Fahne einer Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und das Gefäfs auf's Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so dafs dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze ausgezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es pag. 418. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken Kalihydrats gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit Kalihydrat angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c*

und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald; ein Theil des Wassers wird aber hartnäckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdesalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel auf's Heftigste erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, so kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei gröfseren Gefäfsen geschieht dies in einem kleinen Ofen über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen; man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergiebt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dafs zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so grofse Hitze erforderlich ist, dafs das Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, dafs nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringen Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollstän-

dige Vertreibung des Wassers eine sehr große Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäßiger, den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre, auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverlust der Retorte ergiebt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverlust der Retorte ab, so erfährt man mit großer Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei Gramm, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit Kalihydrat leiten.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerdesalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müßte zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhielt, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche aus-

gemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich dann die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Dies ist z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäfsen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonsäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschlufs der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Man kann das Ammoniak in den ammoniakalischen Salzen unmittelbar auf die Weise quantitativ bestimmen, dafs man es in Chlorwasserstoffsäure leitet, und aus der Menge des gebildeten Chlorwasserstoff-Ammoniaks die Menge des Ammoniaks berechnet. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man löst eine gewogene Menge des ammoniakalischen Salzes in einem Kolben in wenigem Wasser auf, und verschliefst den Hals des Kolbens luftdicht mit einem Korke, durch welchen eine Glasröhre geleitet ist. Diese Glasröhre darf nicht tief in den Kol-

ben hineinstehen, und ist aufserhalb derselben in einen spitzen Winkel gebogen; sie geht mit dem zweiten Ende beinahe bis auf den Boden eines gläsernen cylindrischen Gefäfses, das ungefähr die Höhe eines Fufses, und einen Durchmesser von einem oder zwei Zoll haben mufs. Mit einem Korke, durch den diese Glasröhre hindurchgeht, wird nun dieses cylindrische Gefäfs ebenfalls, jedoch nicht luftdicht, verschlossen. Der Cylinder ist so weit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllt, dafs das Ende der Glasröhre ungefähr zwei Zoll unter der Säure steht. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, bringt man in den Kolben entweder eine Auflösung von reinem Kali, oder auch Baryterdehydrat, doch immer so viel, dafs Base im Ueberschufs vorhanden ist, um das ammoniakalische Salz vollständig zersetzen zu können. Darauf stellt man den Kolben in ein Sandbad; durch das gelinde Erwärmen verflüchtigt sich dann das Ammoniak und geht in den Cylinder über, wo es sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorwasserstoff-Ammoniak verbindet. Im Anfange, wenn neben dem Ammoniak auch noch atmosphärische Luft aus dem Kolben in den Cylinder übergeht, werden Nebel von Chlorwasserstoff-Ammoniak mit dieser fortgerissen, und steigen mit ihr aus der Chlorwasserstoffsäure hervor; wenn die Operation gut geleitet wird, erreichen sie aber nur die halbe Höhe des Cylinders, und senken sich dann durch ihre Schwere. Nach und nach wird dann die Temperatur erhöht; es ereignet sich hierbei oft, dafs die Masse im Kolben stark schäumt und sogar übersteigt, wodurch der Versuch verunglückt. Dies ist besonders bei Anwendung des Kali's der Fall, wefshalb die Anwendung des Baryterdehydrats vorzuziehen ist.

Wenn das Ammoniak übergetrieben worden ist, fährt man mit dem Kochen der Flüssigkeit im Kolben so lange fort, bis wenigstens die Hälfte vom Wasser derselben überdestillirt worden ist. Dies ist nothwendig, damit die Wasserdämpfe alles Ammoniak aus dem Kolben in den

Cylinder treiben. Da indessen zuletzt, wenn sich fast kein Ammoniak mehr entwickelt, sehr leicht die Flüssigkeit aus dem Cylinder in den Kolben übersteigen kann, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Erhitzung desselben nicht gleichmäfsig geschieht, so thut man wohl daran, gegen das Ende der Operation die Glasröhre aus der Chlorwasserstoffsäure herauszunehmen, und die Mündung derselben unmittelbar über die Oberfläche der Säure zu bringen, wodurch alle Gefahr des Mifslingens vermieden wird.

Die Chlorwasserstoffsäure in dem Cylinder wird darauf in einer kleinen tarirten Platinschale sehr vorsichtig bei so gelinder Wärme bis zur Trocknifs abgedunstet, dafs sich kein Chlorwasserstoff-Ammoniak verflüchtigen kann. Die Erhitzung darf daher den Kochpunkt des Wassers nicht übersteigen. Wenn die Masse scheinbar trocken ist, wird die Platinschale mit dem Chlorwasserstoff-Ammoniak gewogen. Man erwärmt sie darauf sehr gelinde, um die letzten Spuren von Chlorwasserstoffsäure und Wasser zu vertreiben, und bestimmt das Gewicht derselben von Neuem; dies wiederholt man so lange, bis zwei hinter einander folgende Wägungen übereinstimmen. Aus dem erhaltenen Chlorwasserstoff-Ammoniak berechnet man leicht die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trocknes Chlorcalcium liefse sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

Trennung des Wasserstoffs vom Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Bromwasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom- und Jodwasserstoffsäure könnte diese wohl angewandt werden. Bei der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ebenfalls eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd am besten angewandt werden zu können. Aus der Menge des gefällten Cyansilbers wird dann die Menge der Säure in der Auflösung berechnet; vielleicht würde es sicherer sein, das Cyansilber durch Glühen in Silber zu verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure zu berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein, dafs sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoffsäure, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ein besseres Resultat zu geben, als eine andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach dieser thut man zu der wäfsrigen Cyanwasserstoffsäure erst eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung von Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt; aus der Menge des entstan-

denen Berliner Blau's wird dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berechnet.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit andern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlöslich sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorption des Chlorwasserstoffgases, von welchem es sogleich vollständig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch auf die Weise getrennt werden, dafs man zu dem Gasgemenge beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke von Borax bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren, hingegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Trennung des Wasserstoffs von der Kohle. Trennung der Kohlenwasserstoffgase von andern Gasarten. — Die Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils fest. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen, doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas), und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII. pag.* 72.), auf die Weise, dafs man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther; beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst läfst man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas steigen, und mifst das Volum desselben; darauf läfst man das zu untersuchende Gasgemenge,

das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergiebt sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder blofs dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser aufgelöst wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht die Verwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller, als durch das blofse Tageslicht. Ist bei diesem Versuche ein Uebermaafs von Chlorgas angewandt worden, so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus Kohlensäuregas und Chlorgas besteht, vollständig von einer Auflösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der Fall, wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist, wodurch sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kaliauflösung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge noch andere Gasarten vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlorgas dazu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum von Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht so genaue Resultate geben, wie man bei andern Gasversuchen erhalten kann. Da der Versuch über Wasser angestellt werden mufs, so wird durch dieses Kohlensäuregas und Chlorgas aufgelöst, wefshalb nicht das richtige

Volum gemessen werden kann; nimmt man hingegen Wasser, das mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chloräther, wenn das zu untersuchende und schon gemessene Gasgemenge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich nach Absorption des ölbildenden Gases etwas Chloräthergas, durch welches das Volum des im Finstern nicht absorbirten Gases etwas vergröſsert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie pag. 531. abgebildet worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoffgases im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem doppelten Volum von Sauerstoffgas, vermittelst eines electrischen Funkens, so wird es vollständig in Wasser und Kohlensäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäuregas hat ein eben so groſses Volum, wie das zur Untersuchung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man bestimmt nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelst Kalihydrats, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase.

Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältniſs der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung Kalihydrat in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen muſs, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschuſs entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge ent-

haltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergiebt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbildendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, dafs die dicksten Röhren leicht dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekömmt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die Gasgemenge, in welchen beide Arten von Kohlenwasserstoffgas enthalten sind, können aufser diesen beiden Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Diese sechs Gasarten werden auf folgende Weise von einander getrennt. Man bestimmt zuerst das Volum des Gemenges über Quecksilber, und läfst durch etwas befeuchtetes Kalihydrat, das man vermittelst eines feinen Eisendrahtes durch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäuregas absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenommen, und durch die Raumverminderung das Volum des Kohlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium in den obern Theil der geneigten Glasröhre, und erhitzt dies. Das Kalium zersetzt dann das Kohlenoxydgas vollständig, wenn es in hinreichender Menge angewandt worden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken; die Kohle des Kohlenoxydgases setzt sich auf das Kalium ab, während der Sauerstoff desselben sich mit dem Kalium verbindet. Durch die entstandene Raumverminderung bestimmt man das Volum des Kohlenoxyd-

gases. Ein gemessenes Volum des rückständigen Gases behandelt man darauf über Wasser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas absorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlorgas beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch dieses sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbindet. Man vermeidet hierbei den Zutritt der Sonnenstrahlen, weil durch diese eine Explosion entstehen kann, wenn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befindet. Das Sumpfgas hinterläfst Kohlensäuregas; die aus diesem Gase und dem Wasserstoffgase durch das Chlor sich bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Wasser absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird. Darauf läfst man auf die bekannte Weise das Kohlensäuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so grofs ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergiebt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, dafs dieses Verfahren Resultate giebt, die der Wahrheit nur ziemlich sich nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasgemenge fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, aufser Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorption vermittelst Kali's; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und

hinlänglich genau durch Absorption vermittelst Phosphor, den man nach Hinwegnahme des Kali's in den oberen Theil der Glasröhre bringt. Läfst man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases vermittelst Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen vermittelst Kupferoxyd in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. Die Methode, die man dabei befolgen mufs, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Trennung des Wasserstoffs vom Phosphor. — Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, welche gasförmig sind, können am besten auf die Weise untersucht werden, dafs man sie über eine gewogene Menge von trocknem Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird. Der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann mit dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwefel Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während sich die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu Phosphorkupfer verbindet; das Phosphorkupfer enthält daher mehr oder weniger Phosphor, je nachdem mehr oder weniger davon im Phosphorwasserstoffgase enthalten war. Aus dem Gewicht des erhaltenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des Kupfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene Menge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde, berechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. Das aus alkalischen Auflösungen und Phosphor durch Kochen bereitete Phosphorwasserstoffgas enthält immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben gemengt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht vom Wasserstoffgase angegriffen, und das

Chlorkupfer erst bei einer gröfsern Erhitzung, als zum Versuche erfordert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphorkupfer der Fall ist.

Um das Phosphorwasserstoffgas vom beigemengten Wasserstoffgase zu trennen, bedient man sich einer concentrirten salpetersauren Silberoxydauflösung, welche das Phosphorwasserstoffgas absorbirt und das demselben beigemengte Wasserstoffgas hinterläfst.

Trennung des Wasserstoffs vom Schwefel. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, pag. 286., angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregas, vermittelst eines Stückes befeuchteten Kalihydrats, welches man an einem dünnen Eisendraht durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; es wird dies vollständig dadurch absorbirt. Sind aber in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das Kalihydrat absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hiervon wird das Kohlensäuregas nicht absorbirt. Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas im Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Trennung einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen, welche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwefelwasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge aufnimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch nicht unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am besten des Borax zur Trennung

beider Gasarten, dessen Gebrauch von Cluzel (*Annales de Chimie, T. LXXXIV. pag.* 110.) vorgeschlagen ist. Dieser absorbirt langsam das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken anwendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase absorbirt, so kann man sich desselben auch zur Trennung des schweflichtsauren Gases vom Kohlensäuregas bedienen; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes Bleioxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, pag. 402., gezeigt worden ist, dieser vorzuziehen.

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber mufs berücksichtigt werden, dafs dieses Gas schon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt wird, indem dieses Schwefel aufnimmt, und Wasserstoffgas zurückläfst; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit aufgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs man zu der Flüssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde setzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall abgesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefelsilber oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefelsäure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. — Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalls die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch

Zu-

Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe gefällt werden. Wie man sich dieser Methode bedienen muſs, um das Schwefelwasserstoffgas in einem Mineralwasser zu bestimmen, ist oben, pag. 525., angeführt worden.

Trennung des Wasserstoffs vom Selen und Tellur. — Die gasförmigen Verbindungen des Selens und des Tellurs mit dem Wasserstoff haben mit dem Schwefelwasserstoffgase so viel Aehnlichkeit, daſs sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

Analyse der organischen Substanzen. — Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Bestimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen, vermittelst Verbrennung sowohl durch chlorsaures Kali, als auch durch Kupferoxyd, zu reden. Die Substanzen, deren Zusammensetzung auf diese Weise bestimmt wird, bestehen meistentheils aus Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff; oder auch aus Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff und Stickstoff. Es sind dies die sogenannten organischen Substanzen. Es ist indessen schon im Vorhergehenden oft bemerkt worden, daſs auch andere Substanzen, vorzüglich solche, die Kohle enthalten, auf diese Weise am besten analysirt werden.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, daſs man die elementaren Stoffe oxydirt; der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt und als Kohlensäuregas bestimmt; der Stickstoff nur wird dabei nie oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers genau gewogen, und das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases und Stickstoffgases gemessen, so kann

man daraus die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verlust bestimmt.

Die Analyse der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist einfacher, als die der stickstoffhaltigen; auch giebt erstere weit genauere Resultate als die der letzteren. Besonders schwierig ist die Bestimmung des Stickstoffgehalts bei den Substanzen, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher zu der Verbrennung der organischen Substanzen des chlorsauren Kali's, welches indessen jetzt nicht mehr angewandt wird. Es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammen gemengt und geglüht; wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das aus dem chlorsauren Kali frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, wandten hierbei ein sehr sinnreich von ihnen erdachtes Instrument an (*Recherches physico-chimiques*, *T. II. pag.* 269.). Da man indessen bei dieser Methode das entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen mufs, so läfst sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit minderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

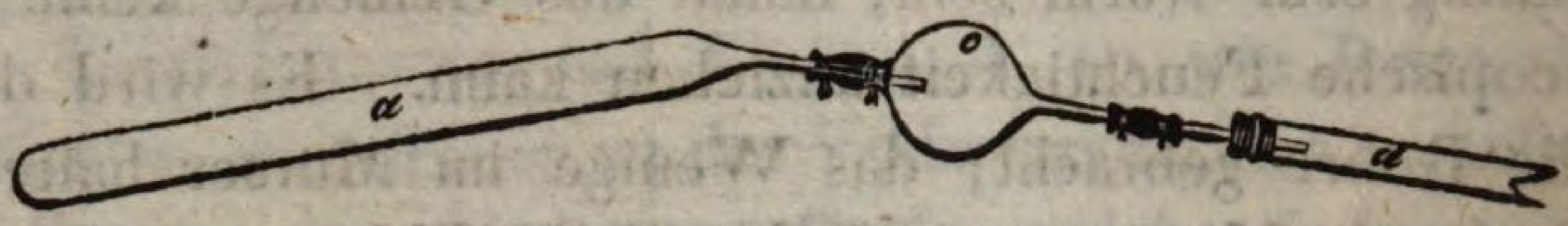
Die Methode, deren sich Berzelius früher, aber jetzt nicht mehr, zur Analyse der organischen Substanzen bediente, als er noch zur Verbrennung derselben das chlorsaure Kali anwandte, war folgende (dessen Lehrbuch der Chemie, Bd. III. pag. 161.): Er vermischte die Substanz entweder allein, oder besser, an Bleioxyd gebunden, mit chlorsaurem Kali, und legte sie in eine lange Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist. Diese

Röhre hat einen halben Zoll innern Durchmesser. Das Zusammenmengen geschieht auf die Weise, dafs die zur Untersuchung bestimmte Substanz sehr genau in einem bis zu +100° und selbst darüber erhitzten Mörser, mit 5 bis 6 Theilen trocknem chlorsauren Kali, und hierauf mit dem 10- bis 12fachen vom Gewichte des Gemenges an kurz zuvor geschmolzenem Chlornatrium zusammengerieben wird. Diese Mengung mufs mit Achtsamkeit gemacht werden, und der Mörser während des Mengens beständig sehr warm sein, damit das Gemenge keine hygroscopische Feuchtigkeit anziehen kann. Es wird dann in die Röhre gebracht; das Wenige im Mörser haftende wird durch Mengen mit Pulver von Chlornatrium vollständig herausgenommen. Man legt auf den Boden der Röhre zuerst ein Gemenge von Chlornatrium und etwas chlorsaurem Kali. Darüber schüttet man die zusammengeriebene Masse, deren letztes Viertel mit mehr Chlornatrium vermischt wird, um im Anfange die Operation besser leiten zu können, und ganz oben legt man etwas Chlornatrium, das mit wenig chlorsaurem Kali gemengt ist. Dadurch, dafs man sowohl vor die zu verbrennende Masse, als auch hinter dieselbe, chlorsaures Kali legt, wird bezweckt, dafs sowohl die Operation mit Sauerstoffgasentwickelung anfängt, und die zu untersuchende Substanz schon in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas liegt, wenn die Hitze anfängt auf sie einzuwirken, als auch, dafs nach beendigter Verbrennung alles Kohlensäuregas und Wassergas aus der Verbrennungsröhre und den übrigen Theilen des Apparats vollständig durch das sich zuletzt entwickelnde Sauerstoffgas ausgetrieben wird. Wenn Alles in die Röhre gebracht worden ist, zieht man diese über einer Lampe aus, und biegt die Spitze in einen stumpfen Winkel.

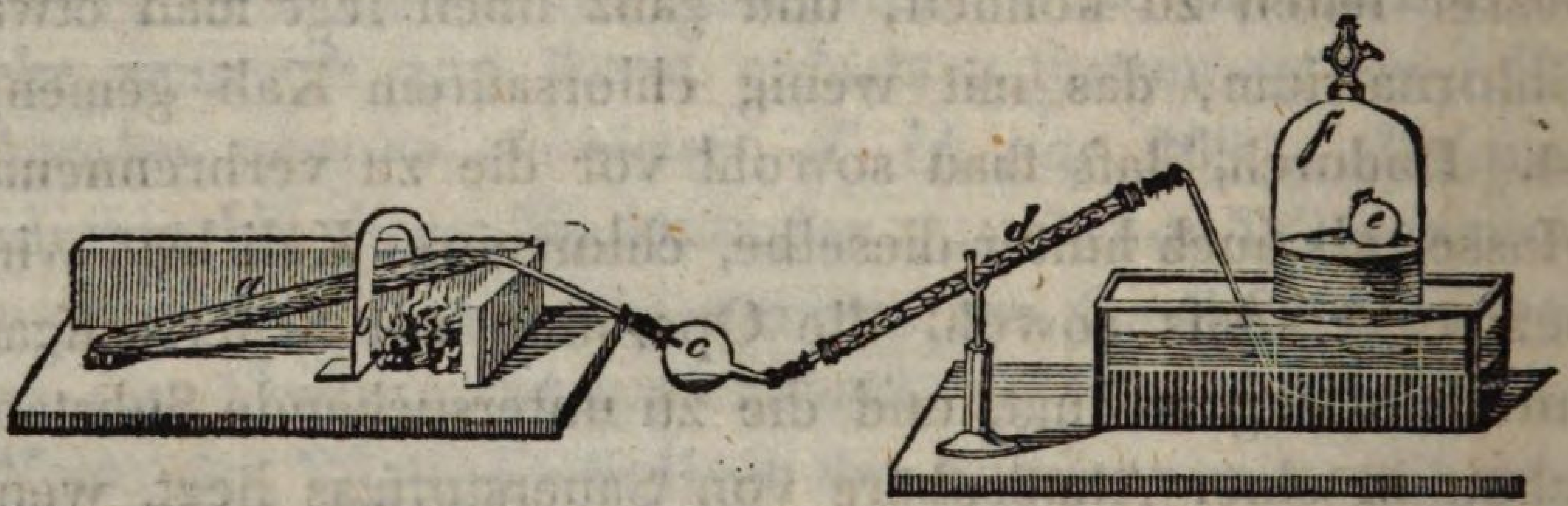
Das ausgezogene Ende der Röhre wird in ein kleines Gefäfs geführt, welches gleichsam zur Vorlage dient.



Es hat die Gestalt von beistehender Figur *c* und mufs so klein wie möglich sein. Die Verbindung mit der Röhre *a*, in welcher die Verbrennung geschieht, wird durch eine Cautschuckröhre bewirkt. Es sammelt sich in diesem Gefäfs das sich bildende Wasser, und damit Nichts davon durch die entweichenden Gase fortgeführt werden kann, leitet man diese aus der Vorlage durch eine, vermittelst einer Cautschuck-



röhre damit verbundene, Glasröhre *d*, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Diese Röhre ist wiederum durch eine Cautschuckröhre mit einer Gasableitungsröhre in Verbindung gestellt, welche die Gase in den Quecksilberapparat leitet. In beistehender Figur sieht man den ganzen Ap-



parat abgebildet. Die Vorlage mit der Röhre mit Chlorcalcium und der sie verbindenden Cautschuckröhre, werden vor dem Versuche gewogen.

Der Druck des Quecksilbers im Apparate auf die sich entwickelnden Gase bewirkt, dafs sich das Glas der Verbrennungsröhre, wenn es durch die Hitze erweicht wird, ausdehnt und bisweilen ein Loch bekommt. Um dies zu verhindern, wird die Röhre sehr dicht mit dünnem verzinnten Eisenblech umgeben und mit einem Eisendrahte umwunden. Die auf diese Weise gesicherte Röhre wird in einem länglichen Ofen erhitzt, welcher aus einigen

Backsteinen zusammengestellt werden kann. Man fängt mit dem Erhitzen am vordern Ende an, und schützt das hintere Ende durch einen beweglichen Schirm von Eisenblech, durch welchen die Röhre hindurch gehen kann. Dieser Schirm wird in dem Maaſse, als die Verbrennung fortgeht, nach hinten gerückt, während die vordern Theile, wo schon die Verbrennung beendet ist, beständig glühend erhalten werden.

Die Menge, die man von der zu untersuchenden Substanz anwendet, darf nicht zu groſs sein, wenn alles dabei sich entwickelnde Gas aufgefangen werden soll; ein drittel, oder höchstens ein halbes Gramm ist die gehörige Menge. Enthält die Substanz nur Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff, so wird bloſs die Menge des Wassers und die des Kohlensäuregases bestimmt. Die Menge des Wassers erhält man durch die unmittelbare Wägung; da aber immer in der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre etwas Wasser sitzen bleibt, so wird diese durch einen Feilstrich abgeschnitten und mit der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium gewogen. Man nimmt sie darauf heraus, trocknet und wägt sie, und zieht das Gewicht derselben von dem der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium ab. Was diese nun mehr wiegen, als vor dem Versuche, besteht in Wasser.

Die Menge des erhaltenen Gases kann entweder dem Gewichte oder dem Volum nach bestimmt werden. Im erstern Falle sammelt man es unter einer gröſsern Glocke, die alles während des Versuches sich entwickelnde Gas aufnehmen kann. In diese Glocke bringt man dann ein kleines Gefäſs von Glas hinein, welches Kalihydrat enthält, und dessen Oeffnung mit Handschuhleder zugebunden ist. Die Form desselben ist die von beistehender Figur *e*. Man bestimmt das Gewicht dieses Glases, und befestigt es vermittelst eines unten angeschmolzenen Knopfes an einem



feinen geglühten Eisendraht, mit dem man es durch das Quecksilber hindurch in die Glocke *f* schiebt. Wenn nun das Quecksilber zu steigen aufgehört hat, läfst man das Glas noch 12 Stunden darin, und nimmt es dann heraus; es wird darauf vom anhängenden Quecksilber gereinigt und gewogen. Die Gewichtszunahme desselben zeigt die Menge der Kohlensäure an.

Soll hingegen das Gas dem Volum nach bestimmt werden, so bedient man sich zum Auffangen desselben nicht sehr breiter Glasröhren, welche graduirt sind, wozu man sich immer am besten des Cubikcentimeters als Maafseinheit bedient. Man hat mehrere davon in Bereitschaft, um alles Gas darin auffangen zu können. Man senkt sie dann so in das Quecksilber, dafs dies innerhalb und aufserhalb der Glasröhre gleich hoch steht, und läfst die Kohlensäure durch ein Stück befeuchtetes Kalihydrat auf die bekannte Weise absorbiren. Hierdurch erfährt man das Volum des Kohlensäuregases, woraus man das der Kohle berechnet. Da bei dieser Methode mehr Fehler vorfallen können, als bei der ersteren, so bediente sich Berzelius immer der ersteren, wenn die zur Untersuchung angewandte Substanz keinen Stickstoff enthielt. Befindet sich Stickstoff darin, so mufs überhaupt, wie weiter unten gezeigt werden soll, ein anderer Gang der Untersuchung eingeschlagen werden.

Bei dieser Methode hat man den Vortheil, mit Genauigkeit die Menge des Wasserstoffs bestimmen zu können, weil das Wasser gewogen wird. War indessen die zur Untersuchung angewandte Substanz nicht ganz wasserfrei, so besteht das erhaltene Wasser aus dem, welches die Substanz enthielt, und aus dem, das durch den Wasserstoff gebildet worden ist.

Bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen kann nicht füglich chlorsaures Kali angewandt werden. Der Ueberschufs des Sauerstoffs könnte leicht Salpetersäure bilden, und bei der Anwendung einer geringeren

Menge chlorsauren Kali's könnte leicht die Verbrennung nur unvollkommen geschehen. Gay-Lussac hat statt dessen zur Verbrennung Kupferoxyd vorgeschlagen. Der Vorzug des Kupferoxyds vor dem chlorsauren Kali ist so allgemein anerkannt, dafs man sich jetzt immer desselben zu allen diesen Analysen, auch bei nicht stickstoffhaltigen Körpern, bedient.

Es ist hierbei von Einigen der Apparat so eingerichtet worden, dafs das beim Versuche erzeugte Wasser nicht gewogen werden kann. Der Gehalt an Wasserstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz mufs dann durch Rechnung gefunden werden; in diesem Fall ist es aber nöthig, dafs man die Menge des angewandten Kupferoxyds vor dem Versuche, und auch nach demselben, durch Wägen der Glasröhre genau bestimmt. Der Gewichtsverlust der Röhre nach der Operation besteht dann aus dem Gewichte der zur Untersuchung angewandten Substanz, und aus dem des Sauerstoffs, welches das Kupferoxyd durch Verbrennung der Substanz verloren hat. Berechnet man das Gewicht des erhaltenen Gases, so ist der Unterschied zwischen diesem und dem Gewichtsverluste der Röhre Wasser. — Es ist indessen sehr schwer, die Röhre nach dem Glühen mit Genauigkeit zu wägen, denn da zu dem Versuche Glühhitze gehört, so ist es nöthig, die Röhre mit Eisenblech zu umgeben, damit sie nicht ausgeblasen werden kann. Würde man, um das Metallblech zu entbehren, eine schwächere Hitze geben, so würde in sehr vielen Fällen eine unvollständige Verbrennung erfolgen.

Da die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in der organischen Substanz Schwierigkeiten hat, wenn sie mit der der andern Bestandtheile verbunden wird, weil man gewöhnlich nur sehr geringe Mengen der Substanz zur Analyse anwendet, so ist es besser, jene Bestimmung von der eigentlichen Analyse ganz zu trennen. Bei dieser braucht man dann das Wasser nicht besonders auf-

zufangen und zu wägen. Das entweichende Gas ist dann wohl mit Feuchtigkeit meistens gesättigt; allein die dadurch bewirkte Volumvermehrung ist für das Resultat der Berechnung unerheblich. — Wenn man darauf den Wasserstoffgehalt der Substanz besonders bestimmt, so hat man den Vortheil, grofse Mengen der zu analysirenden Substanz anwenden zu können. Die bedeutende Menge von Wasser, die man dann erhält, macht, dafs der Wasserstoffgehalt weit genauer ausfällt. Das sich entwickelnde Gas läfst man bei diesem Versuche entweichen, ohne es aufzufangen.

Man hat das Erhitzen der Glasröhre durch die Flamme einer Spirituslampe zu bezwecken gesucht; es ist dann möglich, die Glasröhre nach dem Versuche genau zu wägen. Da es indessen durchaus erfordert wird, zuletzt die ganze Glasröhre zu glühen, und da die Einrichtung einer Spirituslampe mit einem Dochte von der Länge der Glasröhre Schwierigkeiten hat, so ist das gleichförmige Erhitzen durch Kohlenfeuer vorzuziehen. — In neuerer Zeit hat indessen Zeise (Poggendorff's Annal., Bd. XXI. p. 530.) zu diesen Analysen sich einer zusammengesetzten Weingeistlampe bedient, welche sehr gut ihrem Zwecke zu entsprechen scheint, und die am angeführten Orte abgebildet ist.

Das Kupferoxyd, das zu diesem Versuche gebraucht wird, bereitet man am besten durch Auflösung des Kupfers in reiner Salpetersäure, Abdampfung der Auflösung bis zur Trocknifs und starkes Glühen des Salzes in einem Platintiegel. Wenn man das Salz stark genug geglüht hat, ist das erhaltene Oxyd frei von jeder Spur von Salpetersäure. Es ist weit schwieriger, sich auf andere Weise ein Kupferoxyd von gleicher Reinheit zu verschaffen.

Ein sehr unangenehmer Umstand bei der Anwendung des Kupferoxydes ist, dafs dies leichter als viele andere pulverförmige Körper hygroscopische Feuchtigkeit aufnimmt. Es ist deshalb nöthig, das Kupferoxyd kurz vor

dem Versuche zu glühen, es heiſs abzuwägen, und darauf schnell mit dem zu untersuchenden Körper in einem heiſsen Mörser zu vermischen. Auf diese Weise kann man das Anziehen der Feuchtigkeit beinahe ganz vermeiden, so daſs es Berzelius geglückt ist, bei Analysen von wasserstofffreien Körpern und bei Anwendung von 30 bis 40 Gramm Kupferoxyd nur 1 Milligramm Feuchtigkeit zu erhalten.

Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXV. pag.* 290.) schreiben folgende Methode vor, um aus der Mengung der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd alle hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen. Nachdem man die Mengung der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd in eine Glasröhre gelegt hat, verbindet man sie mit einer Röhre, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist, und durch eine biegsame Röhre von Blei mit einer Glocke verbunden ist, welche auf dem Teller einer Luftpumpe steht. Statt der Bleiröhre kann man auch die Verbindung mit der Luftpumpe vermittelst einer Cautschuckröhre bewirken. Wenn man nun die Luft auspumpt, so nimmt die ausgepumpte Luft die Feuchtigkeit mit, und läſst man die Luft wieder zu, so muſs sie erst durch die Röhre mit Chlorcalcium streichen, wodurch die Röhre des Gemenges mit ganz trockner Luft angefüllt wird. Um aber noch besser das hygroscopische Wasser aus dem Gemenge zu verjagen, wird die Glasröhre, welche das Gemenge enthält, in eine Glasröhre von sehr breitem Durchmesser gesetzt, die man mit Wasser anfüllt, und dies darin zum Kochen bringt. Man hat die groſse Glasröhre mit einem Korke verschlossen, in welchen zwei Löcher gebohrt sind; durch das eine geht die Glasröhre mit dem Gemenge, durch das andere eine gebogene Glasröhre, durch welche der Wasserdampf fortgehen kann. Wenn man nun abwechselnd den Apparat leer pumpt und sich wieder mit Luft anfüllen läſst, so verliert das Gemenge alles hygroscopische Wasser. Es

ist der Sicherheit wegen gut, diese Operation mehrere Male hinter einander zu wiederholen.

Nach Beendigung der Operation des Verbrennens bleibt immer eine kleine Menge Gas in der Verbrennungsröhre und in der Vorlage zurück. Um diesen Fehler so gering wie möglich zu machen, müssen diese Theile sehr klein sein, und die in den Quecksilberapparat führende Leitungsröhre mufs nur eine gröbere Thermometerröhre sein. Dieser Verlust kann indessen, nach Berzelius, auf folgende Weise gänzlich vermieden werden: Man mengt einige Centigramm geschmolzenen chlorsauren Kali's mit 3 bis 4 mal so vielem Kupferoxyd, und legt dieses Gemenge auf den Boden der Röhre; auf dieses bringt man einen Zoll hoch reines Kupferoxyd, und dann das Gemenge aus der zur Untersuchung angewandten Substanz und dem Kupferoxyd. Ist dieses dann geglüht worden, und hat die Gasentwickelung aufgehört, so wird durch das, durch Glühen des hintersten Theiles sich entwickelnde Sauerstoffgas alles andere Gas aus dem Apparat nach der Glocke im Quecksilberapparat getrieben.

Diese Methode kann vorzüglich bei der Analyse stickstofffreier Substanzen angewandt werden, bei welchen man alles Gas in einer Glocke auffangen kann. Bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen hingegen mufs man das entweichende Gas, bei Anwendung dieser Methode, wenigstens in drei verschiedenen Glasröhren auffangen. Das Gas in der ersten Glasröhre enthält dann die kleine Menge der atmosphärischen Luft, welche in dem Apparat noch enthalten war; das in der zweiten Röhre aufgefangene Gas ist ganz rein von allen Verunreinigungen; das in der dritten Glasröhre enthält Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali. Man bestimmt nun genau das Volum des Kohlensäuregases in den drei Glasröhren auf die bekannte Weise vermittelst Kalihydrats, und genau das Verhältnifs des Kohlensäuregases und des Stickstoffgases in der zweiten Glasröhre; nach diesem gefundenen Verhältnifs be-

rechnet man dann das Stickstoffgas in den übrigen Glasröhren, denn dieses Verhältnifs ist in allen erhaltenen Gasgemengen gleich.

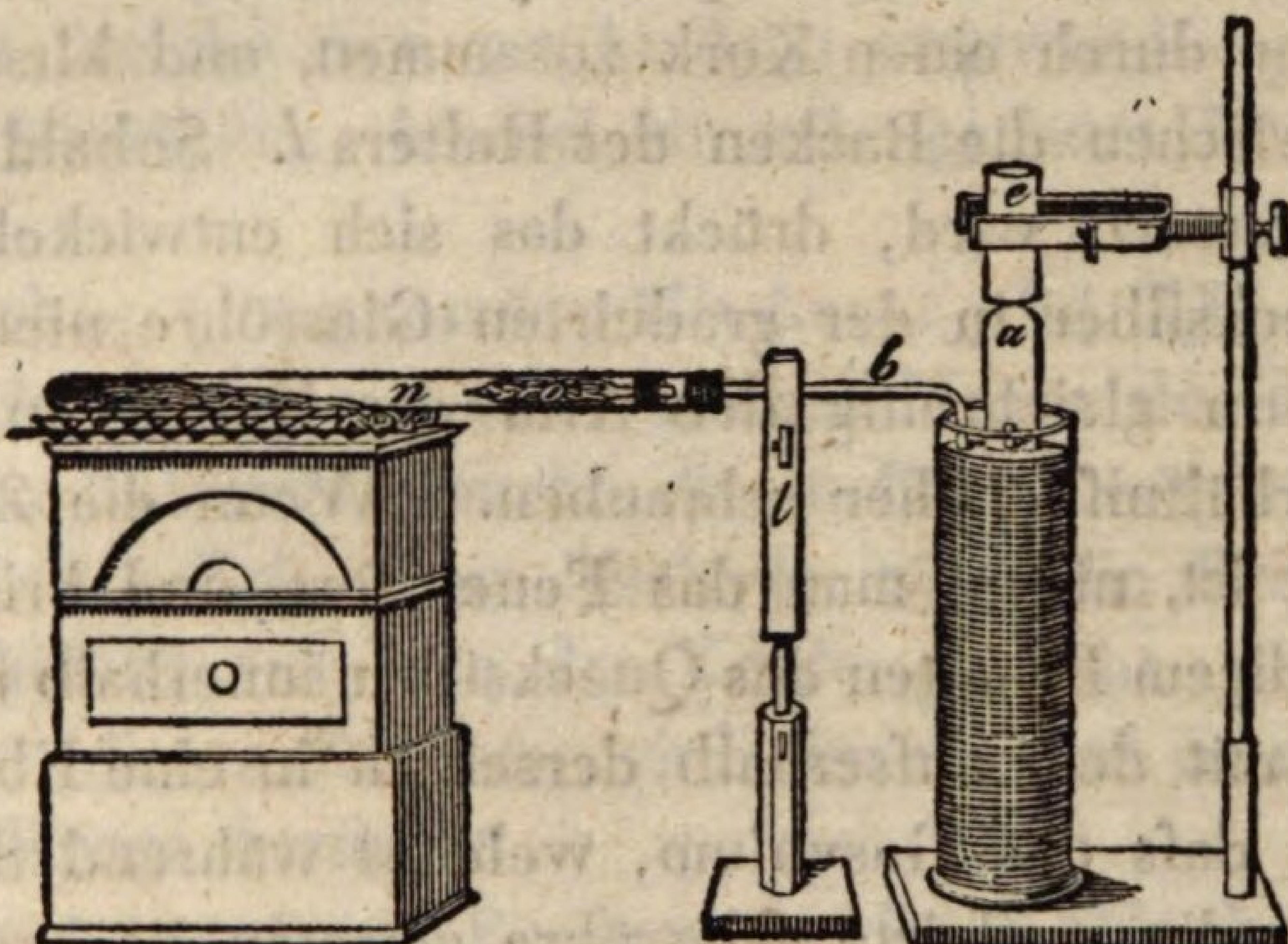
Gegen diese Art des Verfahrens kann man, nach Dumas (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. pag. 479.), einwenden, dafs das Verhältnifs des bei der Verbrennung der Substanz sich entwickelnden Stickstoffgases und Kohlensäuregases während der ganzen Operation nicht immer dasselbe bleibt, sondern dafs bei den verschiedenen Perioden derselben bald das eine, und bald das andere Gas mehr vorwaltet. Dies ist indessen, nach Liebig, nur bei der Verbrennung von solchen organischen Substanzen der Fall, aus welchem sich bei einem niederen Hitzegrade, als zu seiner Verbrennung nöthig ist, flüchtige Producte entwickeln. Man kann dies durch eine vermehrte Masse des Kupferoxyds vermeiden. Wenn man sich des weiter unten beschriebenen Apparates von Liebig bedient, so hat diese Erscheinung keinen Einflufs auf das Resultat der Analyse.

Pelletier und Dumas (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. XXIV. pag.* 165.) wandten zwei gleiche Mengen von der zu untersuchenden Substanz an, die beide mit der gehörigen Menge von Kupferoxyd in einer Röhre gemengt, aber durch so viel Glaspulver getrennt waren, dafs während des Glühens der einen Menge die andere nicht zersetzt werden konnte. Beim Glühen der ersten Menge fingen sie nur das Wasser auf, das Gas hingegen liefsen sie wegstreichen, wodurch die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben wurde. Von der zweiten Menge hingegen wurde das Wasser und das Gas aufgefangen. Sie erhielten hierdurch das Gas frei von Verunreinigung durch atmosphärische Luft, und dabei noch einmal so viel Wasser, als zu dieser Menge Gas gehörte. — Es wird indessen durch diese Methode nur der gröfste Theil der atmosphärischen Luft entfernt, denn der Theil derselben bleibt zurück, welcher in dem hintern Gemenge

des Kupferoxyds mit der organischen Substanz eingeschlossen ist. Wenn man diese Luftmenge auch noch so klein annimmt, so ist sie bei Analysen von Substanzen, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, immer grofs genug, um ein falsches Resultat herbeizuführen.

Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXV. pag.* 301.) haben sich einer andern Methode bedient, um bei Analysen stickstoffhaltiger Körper das sich entwickelnde Gas frei von der geringsten Einmengung atmosphärischer Luft zu erhalten, und in demselben das Verhältnifs des erhaltenen Kohlensäuregases zu dem Stickstoffgase mit der gröfsten Genauigkeit bestimmen zu können. Sie fügten an die Glasröhre, mit dem Gemenge aus der zu untersuchenden Substanz und Kupferoxyd, ein kupfernes Rohr, und an dieses eine Glasröhre, welche das sich entwickelnde Gas aufnehmen sollte. Diese war rechtwinklicht gebogen, und der senkrecht heruntergehende Schenkel, der in einem Gefäfs mit Quecksilber endigte, hatte eine Länge von einem Meter. Mit dem kupfernen Rohre war rechtwinklicht ein anderes verbunden, an welchem sich ein Hahn befand, und das vermittelst eines biegsamen Rohres von Blei mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Wird nun der Apparat leer gepumpt, so kann das Quecksilber in der langen Glasröhre nur ungefähr bis zu einer Höhe von 0,760 Meter steigen. Man schliefst darauf den Hahn und hebt so die Verbindung mit der Luftpumpe auf. Glüht man darauf das Gemenge, so erhält man das aufgefangene Gas frei von atmosphärischer Luft, und es kann in demselben das Verhältnifs der verschiedenen Gase mit grofser Genauigkeit bestimmt werden. — Es ist besonders bei der Untersuchung cyanhaltiger Substanzen von Wichtigkeit, dieses Verhältnifs genau zu bestimmen. In dem Gasgemenge, das man dann durch Glühen der Verbindung mit Kupferoxyd erhält, müssen genau zwei Volum Kohlensäuregas auf ein Volum Stickstoffgas enthalten sein.

Der Apparat, dessen sich Gay-Lussac und Liebig zur Analyse der Substanzen vermittelst Kupferoxyds bedienten, hat eine etwas andere Einrichtung, als der frühere von Berzelius, und ist hier abgebildet. Die gra-



duirte Glasröhre *a*, welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäſse. Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich auſserhalb der Glasröhre. Nachdem das gläserne Gefäſs mit Quecksilber angefüllt worden ist, und der aufsteigende Arm des Leitungsrohrs in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben indessen in der Glasröhre läſst. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube gestellt werden kann, oder, wie in vorstehender Figur, durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a*

bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem in dem Glase, und bestimmt genau das Volum der in der Glasröhre befindlichen atmosphärischen Luft. Alsdann fügt man die Röhre *n*, welche das Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd enthält, mit dem Leitungsrohr durch einen Kork zusammen, und klemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*. Sobald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich entwickelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glasröhre nieder; man mufs dann gleichzeitig den Arm des Halters in demselben Verhältnifs höher schrauben. Wenn die Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort, und bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem aufserhalb derselben in eine Ebene. Es ist klar, dafs das Gasvolum, welches während der Operation in die graduirte Glasröhre getreten ist, genau aus der ganzen Menge der Gase besteht, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben.

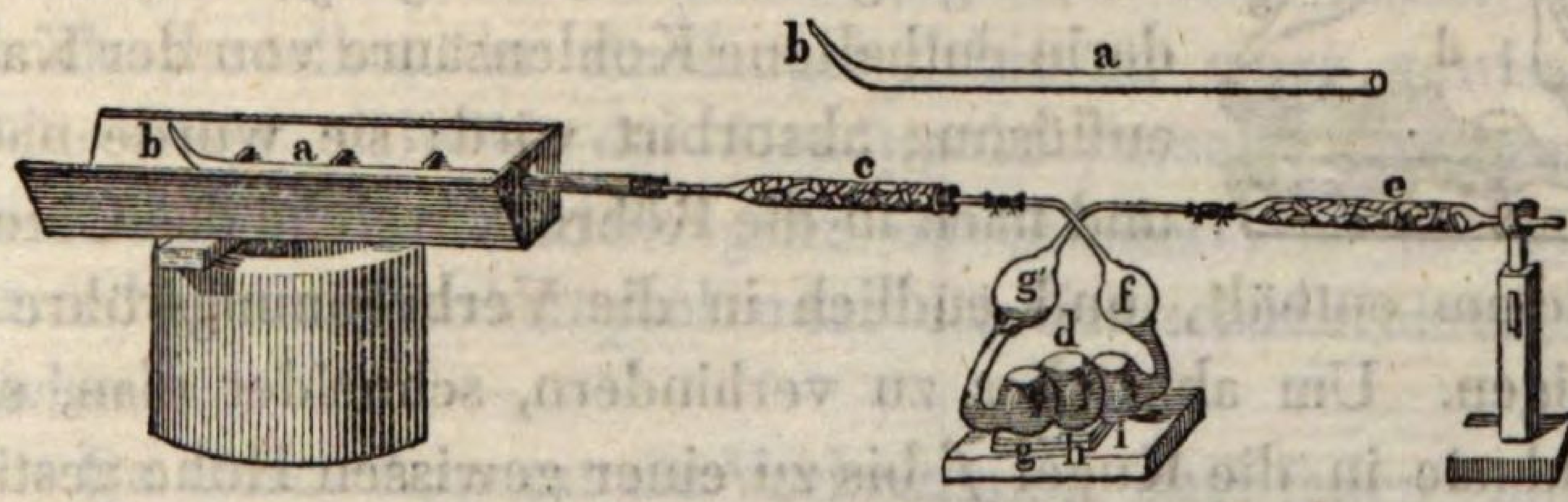
Gay-Lussac und Liebig stellen ferner die Röhre mit Chlorcalcium, die zur Ansammlung des Wassers dient, nachdem dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in welcher das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium pafst genau in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge gekehrten Ende in eine Spitze ausgezogen worden. Sie verschliefsen nun die Röhre mit dem Gemenge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre luftdicht hindurch geht. Das unbekleidete Rohr wird dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von einem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thüre geschlossen sind; man bringt es darauf durch rothglühende Kohlen zum Glühen.

Untersucht man eine Substanz, deren Stickstoffgehalt aufserordentlich gering ist, so ist bei dieser eine sehr genaue Bestimmung des Stickstoffs und des Kohlengehalts mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Bei stickstofffreien Körpern macht ein Unterschied von selbst einem

Procent im Kohlengehalt bei Bestimmung der Atomenzahl des Kohlengehalts der Substanz oft so gut wie keinen Fehler; aber bei einem sehr geringen Stickstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz wird dadurch ein sehr unrichtiges Resultat erhalten. Bei der kleinen Menge von Substanz, welche man zur Analyse anzuwenden pflegt, ist es aber unmöglich, hierbei ein sehr genaues Resultat zu erhalten.

Liebig (Poggendorff's Annal., Bd. XXI. pag. 1.) hat durch Anwendung einer grofsen Menge der zu untersuchenden Substanz gesucht, diesen Fehler möglichst klein zu machen. Bei seiner Methode wird die Bestimmung des Stickstoffs von der der Kohle getrennt, das heifst, jeder von diesen Körpern wird einzeln und in möglichst grofser Menge bestimmt.

Der Apparat zur Bestimmung der Kohle kann auch bei der Analyse von jedem nicht stickstoffhaltigen Körper angewandt werden. Er ist hier abgebildet. *a* ist die



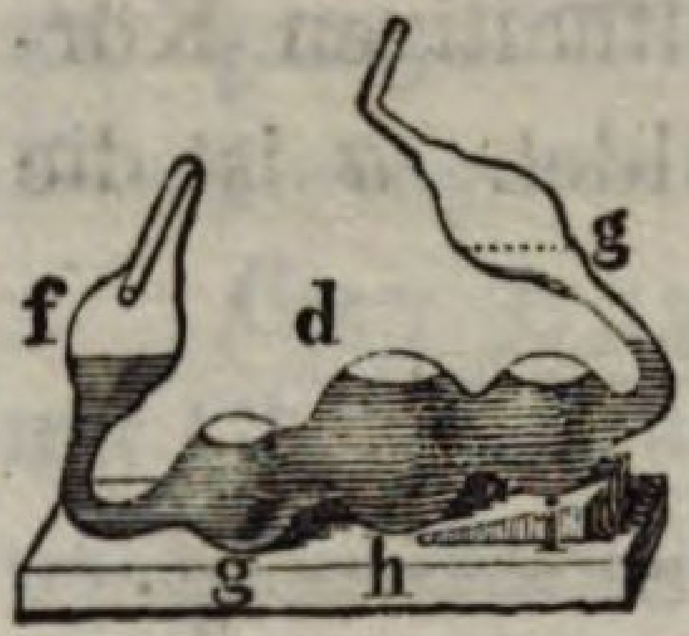
Verbrennungsröhre, welche an dem einen Ende zu einer in die Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen ist; *c* eine Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium, *d* ein Apparat mit einer concentrirten Auflösung von reinem Kali zur Absorption der Kohlensäure, *e* eine Röhre mit geschmolzenem Kalihydrat. Alle Verbindungen der Röhren sind mit Cautschuckröhren bewerkstelligt.

Im Anfange des Versuches steht die Kaliauflösung in dem Apparate, in welchem das Kohlensäuregas aufgefangen werden soll, wie es in obenstehender Figur gezeichnet ist. Sobald das Gas in die Kugel *f* eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *g'*;

jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugeln *g*, *h* und *i*, und hat alsdann noch den Widerstand zu überwinden, welchen die Flüssigkeitssäule in der Kugel *g* ihrem Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat in die abgebildete Lage durch Unterlegen eines Stückchens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gasblase bei *g* heraustritt, sie eine gewisse Menge der Flüssigkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder in die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen Körpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das Kohlensäuregas vertrieben worden ist, die Flüssigkeit bis in *g*, und hält sich dort die ganze Dauer des Versuchs über unverändert, indem alles Gas auf das Vollständigste absorbirt wird.



Sobald der Versuch beendet ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel *f*, indem die darin enthaltene Kohlensäure von der Kaliauflösung absorbirt wird; sie würde nach und nach in die Röhre *c*, welche das Chlorcalcium enthält, und endlich in die Verbrennungsröhre *a* steigen. Um aber dies zu verhindern, schneidet man, sobald sie in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze *b* der Verbrennungsröhre ab, worauf die Flüssigkeit wieder in die horizontale Lage herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre *a* und die in *c* noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit dem Munde eine kurze Zeit eine gewisse Menge der Luft durch die Kalilösung hindurch, von welcher die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird. Es wird hierdurch auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch enthalten ist, durch das Chlorcalcium in der Röhre absorbirt.

Die Gewichtszunahme der Röhre *c* mit Chlorcalcium giebt die Menge des durch die Verbrennung entstandenen

nen Wassers, und die des Apparates *d* die der Kohlensäure an.

Die Röhre *e* mit geschmolzenem Kalihydrat verbindet man mit dem Apparate *d* nur, wenn die zu untersuchenden Substanzen Stickstoff enthalten. Sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei dem Durchstreichen des Stickstoffgases fortgenommen wird, und welche eine Gewichtsverminderung verursachen würde, aufzunehmen, und um kleine, dem Stickstoffgase beigemengte, Quantitäten von Kohlensäure zurückzuhalten.

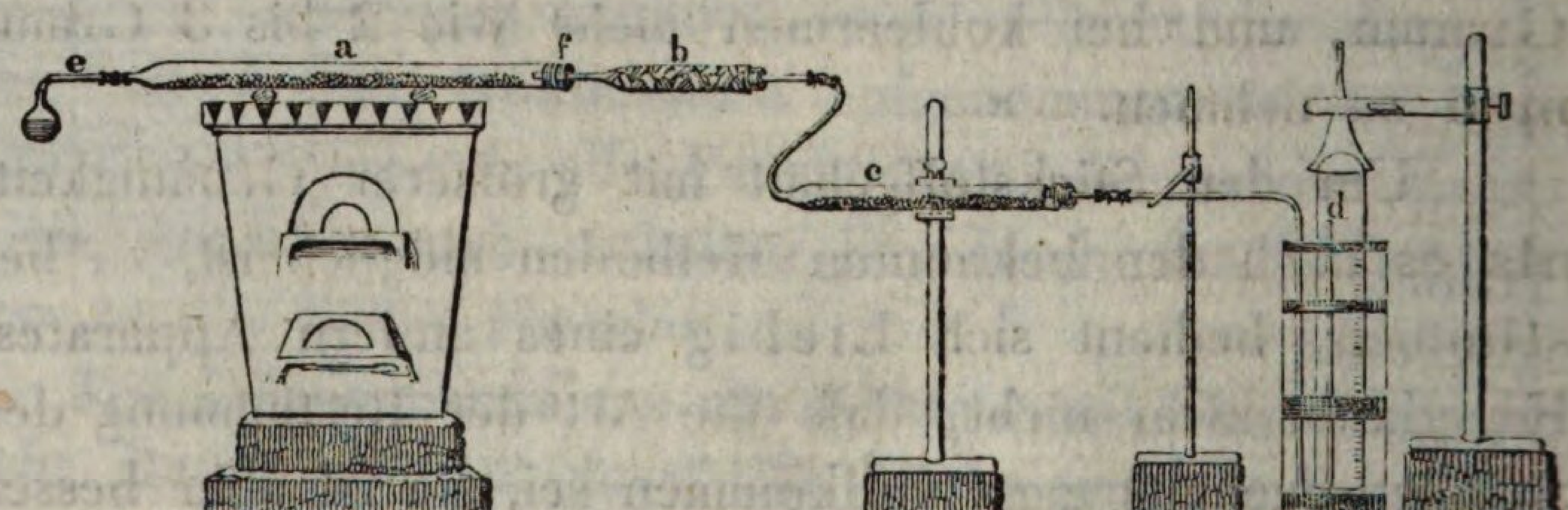
Ehe man die Verbrennungsröhre *a* mit glühenden Kohlen umgiebt, mufs man sich auf das Sorgfältigste versichern, dafs alle Verbindungen der Röhren, so wie der Korkstöpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schliefsen. Zu diesem Zwecke zieht man mit dem Munde aus dem zusammen verbundenen Apparate eine gewisse Menge Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man die Verbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch den Druck derselben in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe steigt. Bleibt der Standpunkt derselben während einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat man entweder den Korkstöpsel oder die Cautschuckröhren zu wechseln.

Da dieser Apparat die Verbrennung einer jeden Quantität von einem organischen Körper zuläfst, indem man nur die Verbrennungsröhre verhältnifsmäfsig verlängern darf, so läfst sich damit ein hoher Grad von Genauigkeit erreichen. Es ist jedoch selten nöthig, bei sehr kohlereichen Substanzen mehr als einen halben bis einen Gramm, und bei kohlearmen mehr wie 2 bis 3 Grammen zu nehmen.

Um den Stickstoffgehalt mit gröfserer Genauigkeit, als es nach den bekannten Methoden möglich ist, zu bestimmen, bedient sich Liebig eines andern Apparates. Er glaubt zwar nicht, dafs die Art der Bestimmung des Stickstoffgehalts ganz vollkommen sei, sie ist aber besser

als die andern bekannten Methoden. Die Unvollkommenheiten haben ihren Grund nicht in der Construction des Apparates, sondern in der Bildung des Stickstoffoxyds, das sich bei der Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers nur mit Schwierigkeit vermeiden läfst. Die Ungewifsheit, in welcher man wegen der erhaltenen Menge des Stickstoffs ist, mufs das Vertrauen zu den Bestimmungen desselben schwächen; denn sie besitzen nicht den Grad der Schärfe, den man bei Analysen von Körpern, welche wenig Stickstoff enthalten, wünschen mufs. Man ist daher gezwungen, die Bestimmung des Stickstoffs sehr oft zu wiederholen, was mit einem sehr zusammengesetzten Apparate sehr ermüdend ist. Man darf ferner nicht das Mittel von allen Versuchen nehmen, sondern mufs unter den Versuchen wählen, bei welchen ein völlig farbloses Gas erhalten worden ist, und bei denen das Quecksilber unter der Glocke, in welcher das Gas aufgefangen wird, durchaus nicht angegriffen ist, oder mit keiner weifsen Haut sich überzogen hat.

Um die Bildung des Stickstoffoxydgases zu vermeiden, hat Liebig bis jetzt nur folgendes Mittel bewährt gefunden. Man mengt die organische Substanz mit der gehörigen Menge von Kupferoxyd, und setzt alsdann dem Gemenge noch etwa halb so viel fein zertheiltes metallisches Kupfer zu, als man Kupferoxyd genommen hat. Man kann sich zu dieser Mischung eines Kupferoxyds bedienen, welches zu einer oder zwei Verbrennungen schon gedient hat, und welches eine bedeutende Menge metallisches Kupfer schon enthält.



In vorstehender Figur ist *a* die Verbrennungsröhre, *b* ein Röhrchen mit Chlorcalcium. Dieses hat keinen andern Zweck, als bei der Stickstoffbestimmung zur gröfseren Sicherheit nochmals den Wasserstoff zu bestimmen, den man übrigens schon bei der Kohlebestimmung bekommt; man könnte deshalb dieses Röhrchen recht gut weglassen. *c* ist eine weite Röhre, mit befeuchtetem Kalihydrat angefüllt, statt welches man auch Kalkhydrat nehmen könnte. *e* ist eine Kugel mit einer Auflösung von reinem Kali gefüllt. Der Zweck derselben ist folgender: Sobald die Verbrennung vor sich gegangen und der Apparat erkaltet ist, dreht man die Kugel *e*, was der Cautschuckverbindungen wegen sehr leicht geschieht, und treibt die Kaliauflösung, vermittelst einer Spirituslampe, bis an den Stöpsel *f*. Alle Kohlensäure, welche die Verbrennungsröhre *a* enthält, wird durch die Kaliauflösung vollständig absorbirt; dasselbe geschieht auch mit der Kohlensäure, welche in dem Röhrchen *b* enthalten ist, weil sie durch den entstehenden leeren Raum in die Verbrennungsröhre *a* zurücktritt. Nach einer bis zwei Stunden kann man dann das erhaltene Stickstoffgas messen. Unter die Glocke *d* bringt man einige Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium, um das Gas auszutrocknen. Die Feuchtigkeit hat zwar auf das Volum desselben nur geringen Einflufs; allein im Fall, dafs sich Stickstoffoxydgas gebildet haben sollte, ist man, wenn das Gas möglichst trocken erhalten wird, sicher, dafs die salpetrichte Säure in der Glocke nicht verdichtet wird.

Th. von Saussure bedient sich zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder des Kupferoxydes, des Sauerstoffgases. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schliefsen. Prout (*Philosophical Transactions* 1827, *part. II. pag.* 355.) und Hermann (Poggendorff's Annalen,

Bd. XVIII. pag. 368.) bedienen sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthält, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wird, so dafs wiederum alles reducirte Kupfer in Oxyd verwandelt wird. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffs nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschufs, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuch gröfser; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschufs, so ist es kleiner. Dieser Apparat, mit welchem Prout und Hermann sehr genaue Resultate erhalten haben, ist indessen zusammengesetzter, als die beschriebenen, ohne sehr wesentliche Vortheile vor letzteren zu haben; die ausführliche Beschreibung desselben kann daher hier übergangen werden.

Soll eine Substanz vermittelst Kupferoxyd analysirt werden, die nur im flüssigen Zustande erhalten werden kann, so ist es am besten, dieselbe in eine gewogene, sehr kleine längliche Glaskugel von dünnem Glase und mit sehr feiner Spitze auf die Weise zu bringen, dafs man die Glaskugel erwärmt und dann in die Flüssigkeit taucht, so dafs beim Erkalten der Glaskugel die Flüssigkeit in dieselbe steigt, worauf man sie wiederum wägt. Man legt sie dann mit der Spitze in eine lange Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen worden ist, füllt diese darauf ganz mit Kupferoxyd, und verbindet sie mit einem Apparate zur Auffangung des Wassers und der sich entwickelnden Gasarten. Man bringt nun den Theil des Kupferoxyds zum Rothglühen, welcher der zu untersuchenden Substanz am entferntesten ist, und erwärmt darauf höchst schwach den andern Theil, damit nur wenig der Substanz mit einem Male sich verflüchtigen, und durch das glühende Kupferoxyd zersetzt werden kann. Nach längerer Zeit wird dann die Hitze so verstärkt, dafs die ganze Röhre glüht.

Es versteht sich, dafs wenn mit einem Male zu viel Dämpfe der zu untersuchenden Substanz durch das glühende Kupferoxyd geleitet werden, ein grofser Theil derselben nicht zersetzt werden kann.

Auch mehrere gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs können durch Kupferoxyd quantitativ untersucht werden; namentlich die verschiedenen gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff. Man braucht nur ein unbestimmtes Volum davon sehr langsam durch eine Porcellanröhre zu leiten, welche ein grofses Uebermaafs von Kupferoxyd enthält, und diese zum Glühen zu bringen. Auch ist es nicht nöthig, das entstehende Wasser und Kohlensäuregas sogleich aufzufangen, sondern dann erst, wenn alle atmosphärische Luft aus der Röhre ausgetrieben worden ist. Man bestimmt dann die Menge des erhaltenen Wassers und das Volum des Kohlensäuregases.

Die Untersuchung aller solcher Substanzen, die man gewöhnlich organische zu nennen pflegt, und die aus Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff und bisweilen auch noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, dafs sie mit Basen salzartige Verbindungen hervorbringen kann, so mufs die Sättigungscapacität derselben genau bestimmt werden. Dies geschieht am leichtesten und sichersten auf die Weise, dafs man die Verbindung der Substanz mit Bleioxyd untersucht, wobei man sehr Sorge tragen mufs, nicht Mengungen von verschiedenen Sättigungsstufen anzuwenden.

Die Untersuchung des Bleioxydsalzes geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Das Salz wird bei 100° C.

in einem Luftstrome, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, getrocknet; darauf läfst man es bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten, während man fortfährt, denselben Luftstrom darüber zu leiten. Man wägt dann eine Quantität auf einem tarirten Uhrglase ab. Auf demselben Glase wird es sodann über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so, dafs das Bleioxydsalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschreitet. Ohne diese Vorsichtsmaafsregel nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, dafs die Masse lebhaft glühend wird, und etwas Blei verdampft. Nach beendeter Verbrennung läfst man die Masse, damit keine unverbrannte Kohle zurückbleibt, bis zum anfangenden Glühen erhitzen; man läfst sie darauf erkalten und wägt sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge von Blei oder dessen Suboxyd mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergiefst, so löst sich zuerst das Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das zuvor pulverförmige Suboxyd zu einer zusammenhängenden Masse von reducirtem Blei zusammen. Man wäscht diese gut mit Wasser ab, welches man vorsichtig abgiefst, trocknet sie im Wasserbade und wägt sie. Für 100 Theile vom reducirten Blei werden zu dem geglühten Rückstand 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wodurch man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das im Salze enthalten ist. Hierdurch kann die Sättigungscapacität derselben leicht berechnet werden. — Dieser Versuch, der einige Male wiederholt werden mufs, giebt bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat, als wenn man auf irgend eine andere Weise die Menge des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte.

Wenn man glaubt, dafs man mit der organischen Substanz schwer ein neutrales Bleioxydsalz erhalten kann,

und eine Einmischung eines basischen Salzes befürchten mufs, so wählt man, um die Sättigungscapacität zu bestimmen, dazu das Silberoxydsalz, da das Silberoxyd mit den organischen Säuren keine basische Verbindungen zu bilden pflegt. Man mufs indessen zur Analyse der organischen Substanz nicht eine Verbindung derselben mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer alkalischen Erde wählen, weil diese, wenn sie durch Glühen mit Kupferoxyd zerlegt werden, Kohlensäure zurückhalten.

Hat man nun eine gewogene Menge einer solchen organischen Substanz entweder allein, oder, was eben so gut oder noch besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, am besten mit Bleioxyd oder Silberoxyd, vermittelst Kupferoxyd zerlegt, und die Menge des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch den Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs bestimmt, so mufs man zuerst sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von der durch den frühern Versuch gefundenen Sättigungscapacität ist; wenigstens mufs dieses von einem Vielfachen der Zahl, welche die Sättigungscapacität ausdrückt, nur sehr unbedeutend abweichen. Denn wie bei den Salzen, welche die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letztern ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein mufs, eben so mufs dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies daher nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Nimmt man an, dafs in derselben so viel mal mehr Atome Sauerstoff enthalten sind, als in der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet, als der Sauerstoff der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base, so findet sich dann auch leicht die Zahl

der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war.

Bei den organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen mufs man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältnifs der Bestandtheile ganzen Atomenzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse falsch ist.

Zusätze.

Während der Ausarbeitung der zweiten Auflage dieses Werkes wurde von Sefström das Vanadin entdeckt, und dessen Eigenschaften von Berzelius genauer untersucht. Das aus Berzelius Abhandlung darüber (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. pag. 1.), was für die analytische Chemie in qualitativer und quantitativer Hinsicht wichtig ist, soll hier als Zusätze zum ersten und zum zweiten Theile des Werkes nachgetragen werden.

Zusätze zum ersten Theile, das Vanadin betreffend.

Oxyde des Vanadins.

a) Vanadinsuboxyd.

Das Vanadinsuboxyd ist, wenn es durch Reduction der Vanadinsäure in der Glühhitze vermittelst Wasserstoffgas erhalten wird, schwarz und halb metallisch glänzend. Es ist unschmelzbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einiger Zeit an sich zu oxydiren; legt man es dann in Wasser, so sieht man, wie sich das Wasser grün davon färbt, und dies geschieht um so rascher, je niedriger die Temperatur war, bei welcher das Suboxyd reducirt worden war. Von Säuren und Alkalien wird das Suboxyd nicht aufgelöst; läfst man es indessen kurze Zeit darin liegen, so entstehen Verbindungen von Vanadinoxyd mit der Säure oder dem Alkali aus demselben Grunde, wie

sich das Wasser färbt. Die Säuren lösen das Suboxyd nicht einmal im Kochen auf, die Salpetersäure ausgenommen, von welcher es mit blauer Farbe und unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst wird.

b) Vanadinoxyd (Vanadinichte Säure).

Auf trocknem Wege dargestellt, ist es schwarz, erdig, und nicht schmelzbar bei einer Temperatur, die vom Glase ausgehalten wird. — Das Hydrat des Oxyds ist eine grauweifse, leichte, sich schwer im Wasser absetzende Masse. Hat man beim Trocknen derselben den Zutritt der Luft vermieden, so behält es nach dem Trocknen seine grauweifse Farbe; ist dies aber nicht der Fall, so erhält es einen schwachen Stich in's Blaue. Dies findet auch statt, wenn das trockne Oxyd in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird. Das Hydrat, wenn es durch Fällung der Auflösung seiner Salze vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten worden ist, enthält stets etwas Kohlensäure, jedoch nur Spuren, welche unwesentlich zu sein scheinen.

Das Vanadinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen. Mit Säuren bildet das Oxyd Vanadinoxydsalze. Das Hydrat des Oxyds wird leichter von den Säuren aufgelöst, als das geglühte Oxyd, welches nur langsam, aber vollständig aufgelöst wird. Enthält das geglühte Oxyd etwas vanadinsaures Vanadinoxyd, so wird es von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor aufgelöst.

Die Auflösung der Vanadinoxydsalze im Wasser ist schön blau, aber nicht sehr dunkel, sondern nur mittelblau. Auch die Auflösung des dem Oxyde entsprechenden Vanadinchlorürs ist blau, zuweilen jedoch auch braun. Die Auflösungen mehrerer Vanadinoxydsalze werden grün, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Sie schmecken süfslich zusammenziehend, vollkommen wie die Auflösungen der Eisenoxydulsalze.

In den Auflösungen der Vanadinoxydsalze bringen Auf-

lösungen der feuerbeständigen Alkalien, sowohl reine als auch einfach kohlensaure, einen grauweifsen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der von einem Ueberschufs des Alkali's aufgelöst wird; die Auflösung hat eine braune Farbe. Durch einen noch gröfseren Ueberschufs des Alkali's entsteht ein brauner Niederschlag von vanadinichtsaurem Kali, das wohl im reinen Wasser eine braune Auflösung bildet, in einem alkalischen Wasser hingegen schwerlöslich ist.

Die Auflösungen der zweifach kohlensauren Alkalien bringen ebenfalls einen grauen Niederschlag in den Vanadinoxydauflösungen hervor, der in einem Ueberschufs des Alkali's löslich ist. Die Farbe der Auflösung ist blafsblau.

Ammoniak im Ueberschufs bringt ebenfalls einen braunen Niederschlag hervor, der mit reinem Wasser zwar eine braune Auflösung bildet, aber vollkommen unlöslich ist, wenn dasselbe Ammoniak enthält, weshalb dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt mit den Auflösungen der Vanadinoxydsalze einen gelben Niederschlag, der an der Luft grün wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in den Auflösungen der neutralen Vanadinoxydsalze einen schwarzbraunen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist; die Auflösung hat eine tiefe Purpurfarbe.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den neutralen und sauren Vanadinoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Galläpfelaufgufs ertheilt den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine so dunkelblaue Farbe, dafs dieselben wie Dinte aussehen. Wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen läfst, so senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag in einer durchscheinenden, etwas bläulichen Flüssigkeit nieder.

Die Vanadinoxydsalze in fester Gestalt sind dunkelblau, einige indessen hellblau. Die meisten derselben sind im Wasser löslich. Die basischen und wasserfreien Salze sind braun, lösen sich aber im Wasser mit blauer Farbe.

c) Vanadinsäure.

Die Vanadinsäure bildet, wenn sie durch Erhitzung des vanadinsauren Ammoniaks beim Zutritt der Luft erhalten worden ist, ein Pulver, das, nach dem Grade seiner Zertheilung, ziegelroth oder rostgelb ist, und durch Reiben stets eine um so hellere Rostfarbe erhält, je feiner es gerieben wird. Sie schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, wenn man dabei die Berührung mit reducirenden Körpern vermeidet. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse, welche aus einem Aggregat von einzelnen Krystallen besteht. Bei dieser Krystallisation wird so viel Wärme frei, daſs die Masse, welche vorher schon zu glühen aufgehört hat, von Neuem in's Glühen geräth. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, in Orange ziehende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Schmilzt man die Säure, ehe sie noch vollständig oxydirt ist, so daſs sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisirt sie nicht, wie eben erwähnt wurde, sondern im Erstarrungs-Augenblicke entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und in's Violette sich ziehend.

Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig. Sie ist im Wasser sehr schwer auflöslich, daher auch die Auflösung geschmacklos ist; doch röthet die Säure feuchtes Lackmuspapier, auf welches sie gelegt wird. Als Pulver mit Wasser gemengt, schlämmt sie sich darin zu einer gelben Milch auf, welche sich, wie Thonwasser, nur sehr langsam klärt.

Die so fein vertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz so wie das unter Wasser auf metallischem Eisen gebildete Eisenoxydhydrat. Die gebildete Flüssigkeit besitzt eine rein gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterläſst nach dem Eintrocknen nicht ganz ein Tausendstel ihres Gewichts an Vanadinsäure.

Im reinen Alkohol ist die Vanadinsäure unauflöslich; im wasserhaltigen löst sie sich in einem geringen Grade auf. Auf nassem Wege wird sie leicht zu Oxyd reducirt, besonders wenn sie mit einer andern Säure verbunden ist. Selbst salpetrichte Säure oxydirt sich auf ihre Kosten, denn mischt man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure, so wird die Flüssigkeit bald blau. Auſserdem wird sie von sehr vielen Metallen zu Oxyd reducirt, ferner von schweflichter und phosphorichter Säure, von Oxalsäure, Citronensäure und Weinsteinsäure, von den Oxydsalzen mehrerer Metalle, von Zucker, Alkohol u. s. w.

Die Vanadinsäure hat mit der Molybdän- und Wolframsäure in der Hinsicht viele Aehnlichkeit, daſs sie gegen stärkere Säuren eine Base ist, dahingegen gegen Basen sich wie eine starke Säure verhält.

Die Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren sind roth oder citronengelb, bisweilen aber auch farblos. Sind die Säuren genau mit Vanadinsäure gesättigt, so trüben sich diese Auflösungen beim Aufkochen oder beim Abdunsten und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche basische Salze sind. Der Luft lange ausgesetzt, werden diese Auflösungen oft nach und nach grün, was wohl der reducirenden Wirkung des Staubes in der Luft zugeschrieben werden muſs.

Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt die Vanadinsäure Chlor, daher die Auflösungen derselben in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche nach einiger Zeit grün werden, Gold und Platin auflösen. Das der

Vanadinsäure entsprechende flüssige und flüchtige Chlorid, das eine hellgelbe Farbe hat, löst sich zwar in Wasser zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, aber nach einigen Tagen wird dieselbe, unter Entwickelung von Chlor, erst grün und dann blau.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren einen grünen, flockigen Niederschlag hervor, der von Säuren nicht gelöst wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak färbt die Auflösungen der Vanadinsäure bierroth. War die Auflösung durch eine andere Säure sauer, oder setzt man zu der bierrothen Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher heller als der ist, der unter ähnlichen Umständen in Vanadinoxydsalzen hervorgebracht wird. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich blau. In einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien ist der braune Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den Auflösungen der Vanadinsäure einen graubraunen Niederschlag, welcher ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ist.

Galläpfelaufgufs giebt in den neutralen Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren nach einiger Zeit einen schwarzblauen Niederschlag.

Die Salze, welche die Vanadinsäure mit Basen bildet, sind fast alle im Wasser auflöslich; einige von ihnen sind jedoch sehr schwerlöslich, aber nicht vollkommen unlöslich, wie die Verbindungen der Vanadinsäure mit der Baryterde und dem Bleioxyd. Die Verbindungen der Vanadinsäure mit den Alkalien sind schwerlöslich, besonders wenn das Wasser alkalisch ist oder Salze aufgelöst enthält. Das vanadinsaure Ammoniak ist z. B. in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak unlös-

lich. — Die vanadinsauren Salze sind gröſstentheils im Alkohol nicht löslich.

Die vanadinsauren Salze können bei gleicher Base von verschiedener Farbe und in mehreren Sättigungsstufen erhalten werden. Die vanadinsauren Salze mit Säureüberschuſs sind immer oranienroth, oder einige nur gelb, was jedoch gewöhnlich von den Dimensionen der Krystalle abhängt, weil die gröſsern gewöhnlich immer roth sind. Unter den neutralen vanadinsauren Salzen indessen giebt es verschiedene, welche bisweilen farblos, bisweilen stark gelb sind. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb geben fast alle Basen mehr oder weniger rein gelbe neutrale Salze mit der Vanadinsäure. Allein verschiedene der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und alkalischen Erden, die Oxyde des Zinks, des Cadmiums, des Bleies, und in seiner Art auch das des Silbers, geben auſserdem auch farblose Salze, ohne daſs eine Verschiedenheit in der Neutralität der Salze eintritt. Gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das farblose über; bei einer gewissen Temperatur, die noch nicht die des kochenden Wassers erreicht, verliert es schnell seine Farbe und wird farblos, es mag aufgelöst sein, oder in einer Flüssigkeit liegen, in welcher man es erwärmt. Salze, welche farblos werden können, verlieren auch die Farbe ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläſst, besonders wenn ein Ueberschuſs von Base zugegen ist, was bei den gelben Salzen der Alkalien nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obgleich dieser Ueberschuſs nicht mit dem Salze verbunden ist, und eben sowohl aus kohlensaurem wie aus reinem Kali bestehen kann.

Die vanadinsauren Salze haben keinen eigenthümlichen Geschmack, welcher von der Säure herrührt. Wenn sie mit einer Säure vermischt werden, werden sie roth, aber diese Farbe verschwindet oft nach einiger Zeit.

Aehnlich wie die Molybdän- und Wolframsäure, bil-

det die Vanadinsäure Verbindungen mit dem Oxyde, die im Wasser löslich, und theils purpurfarben, theils grün und auch oraniengelb sind. Sie bilden sich theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem oder nassem Wege.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Vanadinsäure folgendermafsen: Für sich auf der Kohle schmilzt sie, und wird in der Berührungsfläche mit der Kohle reducirt, in welche dieser Theil eindringt und sich darin befestigt; der gröfste Theil bleibt aber auf der Kohle, hat nun Farbe und Glanz von Graphit, und ist Vanadinsuboxyd. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure in der äufsern Flamme mit gelber Farbe auf, welche in der innern schön grün wird, wie eine Perle, die durch Chrom grün gefärbt worden ist. Ist indessen die Perle sehr gefärbt, so erscheint sie, während sie noch heifs ist, bräunlich, und die schöne grüne Farbe kommt erst nach dem Erkalten zum Vorschein. Das beste Unterscheidungsmerkmal zwischen Vanadin und Chrom vor dem Löthrohr ist, dafs in der äufsern Flamme die grüne Perle des Vanadins in Gelb umgeändert, und bei einem kleineren Zusatze der Vanadinverbindung ganz farblos geblasen werden kann. — Mit Soda schmilzt die Vanadinsäure zusammen und zieht sich in die Kohle.

Vanadin.

In seinem metallischen Zustande hat das Vanadin Aehnlichkeit mit dem Molybdän. Es ist nicht völlig silberweifs und von starkem, wenn auch nicht gleichförmigem Glanze. Es ist völlig ungeschmeidig. In der Luft und im Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmälig weniger glänzend und erhält einen Stich in's Rothe. Von kochender Schwefelsäure, Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von Königs-

was-

wasser; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von einer kochend heifsen Auflösung von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst. Es zersetzt nicht, wie Kiesel und Zirconium, kohlensaures Alkali in der Glühhitze. Weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen läfst sich das Vanadin vermittelst Zinks auf nassem Wege reduciren.

Das Vanadin hat in seinen Verbindungen die meiste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, Molybdäns, Wolframs und besonders mit denen des Chroms.

Mit Chrom ist das Vanadin in seinen Verbindungen am leichtesten zu verwechseln. Die Verbindungen beider färben Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohr auf dieselbe Weise grün; jedoch unterscheiden sich beide vor dem Löthrohr, wie so eben, pag. 592., angeführt wurde. — Beide, Chrom und Vanadin, geben Säuren, welche roth sind, und geben Salze, die eine gelbe Farbe haben, und deren Auflösungen durch Zusatz einer Säure tief roth werden. Indessen behalten die Auflösungen der chromsauren alkalischen Salze beim Erhitzen ihre Farbe, die der vanadinsauren werden aber dadurch farblos. Die Chromsäure ist im Wasser leicht auflöslich, schmeckt scharf sauer; die Vanadinsäure ist im Wasser, wenn sie nicht zugleich auch Vanadinoxyd enthält, in welchem Falle die Auflösung eine grüne Farbe hat, sehr schwer auflöslich, daher die Auflösung, obgleich sie eine gelbe Farbe hat, geschmacklos ist. Die Chromsäure verliert beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, was bei der Vanadinsäure nicht der Fall ist (pag. 588.). — Das Oxyd des Chroms ist grün, in Alkali unauflöslich, oxydirt sich beim Glühen nicht, und ist im Wasser unauflöslich. Das Oxyd des Vanadins ist auch grün, wenn es Vanadinsäure enthält, aber dann löslich im Wasser und in Alkali, und oxydirt sich beim Glühen.

Mit Uran hat das Vanadin in der Hinsicht Aehnlichkeit, dafs ersteres ein grünes Oxydul und ein gelbes Oxyd hat, und dafs die Reactionen vor dem Löthrohr sich einander gleichen. Die Auflösungen des gelben Uranoxyds in Säuren, welche eine gelbe Farbe haben, werden indessen durch Ammoniak gelb gefällt; der entstandene Niederschlag verändert durch Erwärmen nicht seine Farbe, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht der Fall ist, deren Auflösung, mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt, beim Erhitzen farblos wird, und, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak, ein weifses Pulver von vanadinsaurem Ammoniak absetzt. Von einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak werden zwar die Uranoxydauflösungen nicht gefällt, wenn dasselbe in einem grofsen Ueberschufs hinzugesetzt wird, jedoch werden sie durch längeres Kochen gefällt, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht eintrifft. Mit Auflösungen von Kaliumeisencyanür geben die Uranoxydauflösungen einen rothbraunen, die der Vanadinsäure einen grünen Niederschlag.

Mit dem Molybdän hat das Vanadin Aehnlichkeit, weil beide Verbindungen geben können, deren Auflösungen blau sind. Indessen die blauen Auflösungen, welche das Molybdän bildet, verlieren, mit einer Auflösung von Kali gekocht, ihre blaue Farbe, und werden farblos, während sich schwarzbraunes Molybdänoxyd absetzt; in den blauen Auflösungen des Vanadinoxyds hingegen fällen Alkalien einen grauweifsen Niederschlag, und beim Ueberschufs der Alkalien ist die überstehende Flüssigkeit braun.

Das Wolfram kann bisweilen auch blaue Auflösungen bilden, doch in anderer Hinsicht hat das Vanadin mit dem Wolfram nicht viel Aehnlichkeit, unterscheidet sich auch schon hinreichend von ihm durch das Löthrohr.

Zusätze zum zweiten Theile, das Vanadin betreffend.

Bestimmung des Vanadins und der Oxyde desselben. — In den Oxyden des Vanadins, sowohl in dem Vanadinoxyd, als auch in der Vanadinsäure und in den Verbindungen beider, bestimmt man die Menge des Vanadins auf die Weise, dafs man dieselben durch Glühen in Wasserstoffgas zu Vanadinsuboxyd reducirt; aus der Menge desselben berechnet man die des Vanadins.

Ist Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so kann die Menge derselben durch Abdampfen erhalten werden. Sind in der Auflösung flüchtige Säuren, oder auch Ammoniak, so verflüchtigen sich diese beim Glühen der abgedampften Masse an der Luft; die Vanadinsäure bleibt zurück und kann ihrer Menge nach bestimmt werden. Es ist nöthig, dafs man hierbei im Anfange eine sehr geringe Hitze giebt, die nicht bis zum Glühen gehen darf, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak dabei ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoxyd reducirt wird.

Trennung der Vanadinsäure von der Kieselsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie in Säuren und Alkalien löslich, und wenn man sie einmal durch Einwirkung letzterer abgeschieden hat, so befindet sie sich beim Auswaschen in demselben Zustand der Löslichkeit, wie die aus Fluorkiesel durch Wasser ausgefällte Kieselsäure.

Es giebt keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die, dafs man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann Fluorwasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der Kieselsäure abdunstet, und bei verstärkter Hitze darauf die

Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rein zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von der Phosphorsäure. — Man trennt beide Säuren auf die Weise, dafs man sie mit Ammoniak verbindet, den Ueberschufs von Ammoniak verdunstet, und dann zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak setzt, in welcher das vanadinsaure Ammoniak unlöslich ist. Letzteres wird darauf mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak ausgesüfst, und durch vorsichtiges Erhitzen beim Zutritt der Luft in Vanadinsäure verwandelt. Aus der vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Phosphorsäure.

Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, im Wasser löslich sind, und die auf die Weise quantitativ analysirt werden können, dafs man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge man bestimmt, darauf den Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak abdunstet, und das vanadinsaure Ammoniak vom phosphorsauren auf die Weise trennt, wie es so eben angegeben worden ist.

Trennung der Vanadinsäure und des Vanadinoxyds von der Schwefelsäure. — Die Schwefelsäure kann von der Vanadinsäure durch blofses Erhitzen getrennt werden. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; aber die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde enthält, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, wefshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich in's Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich in's Gelbe be-

kommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, welches davon gelb wird. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und nach dem vollkommenen Auswaschen glüht man die schwefelsaure Baryterde und bestimmt ihr Gewicht. Die kleine Menge der Vanadinsäure, welche mit der schwefelsauren Baryterde zuerst niedergefallen ist, erfährt man nun durch den Verlust. — In der von der zuerst erhaltenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und erhält durch Abdunsten und Glühen der abgedunsteten Masse, zur Entfernung der Schwefelsäure, die Vanadinsäure. Zu der Menge derselben rechnet man die kleine Menge hinzu, welche mit der schwefelsauren Baryterde sich gefällt hatte.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung der Antimonoxyde und anderer Oxyde, die saurer Natur sind, von jenen Oxyden (pag. 219.). Das im überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöste und durch eine Säure gefällte Schwefelvanadin müfste dann beim Zutritt der Luft so lange geröstet werden, bis es sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hätte.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben nicht durch Kochen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron vom vanadinsauren Bleioxyd getrennt werden, indem man dieselbe mit der fein gepulverten Verbindung kocht, und mehrere Mal damit bis zur Trocknifs verdunstet. Wasser löst dann, neben überschüssigem kohlensauren Natron, phosphorsaures

und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Auch wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser dann Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann nicht vollständig die Vanadinsäure vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden ist. Die vollständige Trennung wird erst auf die Weise bewirkt, dafs man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges zweifach schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Enthält das vanadinsaure Bleioxyd noch Chlorblei, so löst man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Nach dem Filtriren wird der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxydes durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, sodann die abfiltrirte Flüssigkeit abgeraucht, zuletzt mit Schwefelsäure gemengt und erhitzt, um alle Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu verjagen, worauf man schwefelsaures Kali hinzusetzt, die Masse in einem Platintiegel schmilzt, und die geschmolzene Masse so behandelt, wie es so eben angegeben wurde.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nicht auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, auch nicht, wenn man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder auch die Vanadinsäure durch Alkohol zersetzt. In allen Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb wird und Vanadinsäure enthält.

Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nur auf die Weise trennen, wie auch das Bleioxyd von derselben geschieden wird, nämlich durch Schmelzen der Ver-

bindung mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser, wobei reine schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von den feuerbeständigen Alkalien. — Diese Trennung ist schwer; man kann beinahe auf keine Weise das Alkali so von der Vanadinsäure trennen, dafs es ganz frei davon ist. Am besten ist es, das vanadinsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit etwas Zucker so lange zu digeriren, bis dafs sie blau wird und sich die Vanadinsäure in Vanadinoxyd verwandelt hat, dasselbe dann mit Ammoniak zu fällen, und den Niederschlag von vanadinichtsaurem Ammoniak mit Wasser zu waschen, zu welchem man etwas Ammoniak gesetzt hat, in welchem derselbe unauflöslich ist. Indessen man erhält doch eine Spur von Vanadin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Diese wird abgedampft und die abgedampfte Masse bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht, worauf das Alkali als Chlormetall zurückbleibt.

Zusätze zum zweiten Theile.

Zu pag. 5.

Nach Sérullas (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. pag. 292.) bietet die Ueberchlorsäure und einige überchlorsaure Salze ein bequemes Mittel dar, um Kali vom Natron in Verbindungen zu trennen. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und im Alkohol unlöslich, während das überchlorsaure Natron sehr leicht löslich im Wasser und auch im stärksten Alkohol ist, was auch der Fall bei den meisten andern Verbindungen der Ueberchlorsäure mit den Basen zu sein scheint.

Setzt man Ueberchlorsäure zu einer Auflösung von Kali- und Natronsalzen, so mufs zur Trennung beider Alkalien das Ganze vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs

abgedampft, und die Masse mit Alkohol behandelt werden, der das überchlorsaure Kali ungelöst zurückläfst, das überchlorsaure Natron indessen, und die Säure, die vorher mit den beiden Alkalien verbunden war, auflöst.

Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wäfsrigen Auflösung enthalten, so bedient man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds. Man setzt eine wäfsrige Auflösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Auflösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heifsem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali vollständig aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu erhalten, welche mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschufs des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurückläfst, das mit Alkohol ausgewaschen werden mufs. Man glüht es darauf, wodurch es sich, unter Sauerstoffgasentwickelung, in Chlorkalium verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt und das des Kali's daraus berechnet. — Die alkoholische Auflösung des überchlorsauren Natrons und Silberoxyds wird ebenfalls bis zur Trocknifs abgedampft, der trockne Rückstand geglüht, und das entstandene Chlornatrium vom Chlorsilber durch Wasser getrennt, worauf man die Auflösung des Chlornatriums wiederum vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft, und das Gewicht des Chlornatriums bestimmt.

Sind Kali und Natron als schwefelsaure Salze von einander zu trennen, so bedient man sich dazu der überchlorsauren Baryterde, deren Auflösung man zu der der schwefelsauren Alkalien setzt. Nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde und Auswaschung derselben mit heifsem Wasser wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und das überchlorsaure Kali durch

Alkohol abgeschieden. Von der alkoholischen Auflösung des überchlorsauren Natrons und der überchlorsauren Baryterde wird der Alkohol abgedampft; man setzt darauf Wasser hinzu, und fällt die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird zur Trocknifs abgedunstet, und das schwefelsaure Natron mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, ehe man es seiner Menge nach bestimmt.

Auf dieselbe Weise, wie man Natron vom Kali trennt, könnte auch das Lithion vom Kali getrennt werden, da das überchlorsaure Lithion, wie das überchlorsaure Natron, im Wasser und Alkohol auflöslich ist.

Zu pag. 29.

Die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde hat weniger Schwierigkeiten, wenn diese Basen an Salpetersäure gebunden sind. Man glüht die salpetersauren Salze, was in einem Platintiegel geschehen kann, wenn nach der ersten Einwirkung der Hitze zu der geglühten Masse etwas trocknes kohlensaures Ammoniak gesetzt und das Ganze vorsichtig stark geglüht wird. Nach vollendeter Einwirkung der Hitze behandelt man den Rückstand mit Wasser, das die Alkalien als kohlensaure Salze auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Zu pag. 132.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer kann auf eine leichtere Art in Kupferoxyd verwandelt werden, wenn man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis keine Schwefelflamme sich mehr im Platintiegel zeigt, den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst, und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd vermittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann dabei auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel verbrannt werden. Da beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es

gut, zur Auflösung des geglühten Rückstandes Salpetersäure, und diese heifs anzuwenden.

Zu pag. 422.

Will man die Menge der Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, so kann dies vermittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als kohlensaure Kalkerde bewirkt werden. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure als freie Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst ist, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach, anderthalbfach oder zweifach kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorcalcium, und dann noch freies Ammoniak, wenn freie Kohlensäure oder anderthalbfach und zweifach kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind; der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn man bestimmt weifs, dafs die Auflösung nur einfach kohlensaure Salze enthält. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, wird er filtrirt, und zwar, wenn Ammoniak hinzugesetzt worden war, gegen den Zutritt der Luft geschützt. Beim Auswaschen des Niederschlags der kohlensauren Kalkerde tritt der unangenehme Umstand ein, dafs man nicht gehörig wissen kann, wann das Aussüfsen vollendet ist, da die kohlensaure Kalkerde nicht durchaus unlöslich im Wasser ist. Man thut daher am besten, so lange auszusüfsen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, zu welcher man etwas freie Salpetersäure hinzugefügt hat. — Die kohlensaure Kalkerde wird darauf, wenn das Gewicht derselben bestimmt werden soll, aus welchem das der Kohlensäure berechnet werden kann, auf die Weise behandelt, wie es pag. 15. gezeigt wurde.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren, welche mit der Kalkerde schwerlösliche

oder unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der kohlensauren Kalkerde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Ist aufser Kohlensäure nur Schwefelsäure in der Auflösung, so thut man wohl, zur Fällung, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, sich des Chlorbaryums zu bedienen. Die kohlensaure Baryterde ist zwar auch nicht unlöslich im Wasser; man braucht indessen auch nur so lange auszusüfsen, bis dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Chlor mehr zu entdecken ist. Nach Wägung des Niederschlags behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. Aus dem Verluste findet sich das der kohlensauren Baryterde.

Zu pag. 461.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. v. Bonsdorf (Poggendorff's Annal., Bd. XVII. pag. 115.) bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er bediente sich dazu eines sehr einfachen Apparates, der aus einem, aus einer Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser geblasenen, Kölbchen bestand, welches 6 Zoll lang war, eine Kugel an einem Ende und eine kugelförmige Erweiterung am oberen Theile hatte, auch am offenen Ende etwas ausgezogen worden war, so dafs hier die Mündung ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser hielt.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nur annähernd scheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gethan und gewogen wor-

den war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schliefsender Korkstöpsel eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel durch eine Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theil des Kolbens sammle, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfliefsen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fliefspapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der untern Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile völlig verjagt. Bei Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verlust. Unter steter Verschliefsung der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so dafs sich der gröfste Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theil der Röhre, wo das Sublimat safs, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen, und jedes wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligrammen Wasser anhängen konnten, so befreite man dasselbe davon auf die Weise, dafs man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so geschah dies mit der abgeschnittenen Kugel des Kolbens. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Tafeln,

welche dazu dienen, bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen.

Tafeln,

welche dazu dienen, bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen.

Bei der quantitativen chemischen Analyse einer Substanz erhält man bekanntlich die Menge ihrer näheren Bestandtheile selten durch unmittelbare Wägung; gewöhnlich berechnet man aus dem Gewichte bekannter Verbindungen, welche bei der Analyse erhalten worden sind, die Menge der näheren Bestandtheile.

Um diese Berechnung so leicht wie nur möglich zu bewerkstelligen, kann man sich beifolgender Tafeln bedienen. In diesen sind die zusammengesetzten oder bisweilen auch die einfachen Substanzen, welche bei den verschiedenen Analysen erhalten werden, aufgeführt, und neben ihnen die Substanzen, deren Quantitäten aus ersteren berechnet werden sollen. Letztere sind theils Bestandtheile der bei der Analyse gefundenen und bestimmten Substanz, theils ergiebt sich die Menge derselben durch eine Vergleichung mit der Menge der gefundenen Substanz. Ersteres ist z. B. der Fall, wenn man die Menge von Kali aus einer gefundenen Menge von schwefelsaurem Kali, letzteres hingegen der Fall, wenn man die Kalimenge aus einer gefundenen Quantität von Chlorkalium berechnen will.

In der ersten Spalte dieser Tafeln sind unter der Ueberschrift: Gefunden, die Namen der Substanzen angegeben, welche bei analytischen Untersuchungen gefun-

den werden, und deren Menge man durch unmittelbare Wägung bestimmen kann. Zugleich sind die chemischen Formeln dieser Körper, deren sich Berzelius bedient, um die Zusammensetzung derselben bildlich auszudrücken, mit angeführt, in der Absicht, um jede Zweideutigkeit zu vermeiden, die in manchen Fällen hinsichtlich der Zusammensetzung durch den bloſsen Namen entstehen könnte. Eine Erklärung dieser Formeln findet man in Berzelius Lehrbuch der Chemie, Th. III. pag. 107.

In der zweiten Spalte, welche die Ueberschrift: Gesucht, führt, sind die Namen von den Substanzen angegeben, deren Menge aus dem Gewichte der Substanzen der ersten Spalte berechnet werden soll. Auch hierbei sind die chemischen Formeln angegeben.

In der dritten Spalte, welche mit 1 bezeichnet ist, findet man die Menge der in der zweiten Spalte angeführten (gesuchten) Substanz, welche in 1,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung der in der ersten Spalte angegebenen (gefundenen) Substanz enthalten ist, oder 1,00000 Theilen derselben entspricht. Durch Verrückung des Komma's zur Rechten erfährt man die Mengen der gesuchten Substanz in 10, 100, 1000 u. s. w. Theilen der gefundenen Substanz.

In den folgenden acht Spalten mit den Ueberschriften 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 sind die Mengen der gesuchten Substanzen enthalten, welche in 2,00000, 3,00000, 4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 und 9,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung von den daneben stehenden gefundenen Substanzen enthalten sind oder denselben entsprechen.

Durch bloſse Addition ist es nun leicht, aus jeder beliebigen Zahl von einer Gewichtseinheit der gefundenen Substanzen die Menge der gesuchten Substanz zu finden, wenn man für jede Ziffer der Gewichtsmenge der gefundenen Substanz die Zahlen zusammenaddirt, die in den letzten 9 Spalten der Tafel unter den Zifferüberschrif-

schriften neben den gesuchten Substanzen stehen. Da jedoch die in den Spalten unter 1, 2 u. s. w. bis 9 angegebenen Zahlen der gesuchten Substanz 1,00000, 2,00000 u. s. w. Theilen der gefundenen Substanz entsprechen, so mufs, wenn man die entsprechenden Mengen für 0,1, 0,01, 0,001 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will, das Komma um eine, zwei, drei u. s. w. Stellen nach links gerückt werden. Auf dieselbe Weise wird das Komma nach rechts gerückt, wenn man die entsprechende Menge für 10, 100, 1000 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will.

Man will z. B. wissen, wie viel Kali in 2,658 Grm. schwefelsaurem Kali enthalten sind. Man sucht in der ersten Tafel Kalium das schwefelsaure Kali auf, und addirt folgende Zahlen zusammen:

Aus der Spalte:	
2 (das Komma unverändert) . .	1,08134
6 (das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	0,32440
5 (das Komma um zwei Stellen nach links gerückt)	0,02703
8 (das Komma um drei Stellen nach links gerückt)	0,00432
2,658 Grm. schwefels. Kali enthalten	1,43709 Grm. Kali.

Man sieht leicht ein, dafs man bei fast allen Berechnungen die letzten Ziffern der Zahlen, welche zusammen addirt werden sollen, weglassen kann, ohne dadurch einen einflufsreichen Fehler zu begehen.

Durch diese Einrichtung der Tafeln, welche zuerst Poggendorff (dessen Annalen, Bd. XXI. pag. 609.) angewandt hat, vermeiden die, welche nicht gewohnt sind, sich bei Berechnungen der Logarithmen-Tafeln zu bedienen, eine grofse Menge von unangenehmen Multiplicationen und Divisionen. Aber auch für die, welche mit Logarithmen zu rechnen gewohnt sind, gewähren bei che-

misch-analytischen Berechnungen diese Tafeln eine grössere Bequemlichkeit, als die Logarithmen-Tafeln. Sie geben ferner unendlich genauere Resultate, als die logarithmischen Rechenstäbe und die verschiebbaren Aequivalenten-Scalen, welche bei genauen Untersuchungen von keinem Chemiker gebraucht werden dürfen.

Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind aus den Atomengewichten der einfachen Körper berechnet worden, welche Berzelius angenommen hat, und welche er gröſstentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm selbst angestellt worden sind. Sie sind zum Theil nach neuen Annahmen von Berzelius bestimmt worden (Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. pag. 566.). Jedem einfachen Körper ist in diesen Tafeln sein Atomengewicht beigefügt worden, damit man sich von der Richtigkeit der in den Tafeln angegebenen Zahlen selbst überzeugen kann.

In den Tafeln sind nur alle diejenigen Substanzen enthalten, aus deren Menge die Quantität anderer berechnet werden soll, deren im Laufe dieses Werkes Erwähnung geschehen ist. Indessen wird dies auch aus allen anderen Substanzen, deren atomistische Zusammensetzung man kennt, leicht geschehen können. Es sollen hier nur einige Beispiele angeführt werden, um dies zu versinnlichen.

Man will z. B. wissen, wie viel eine gegebene Menge von Kupferoxyd, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung bis zur völligen Trockniſs abgedampft worden ist, Kupferchlorid geben würde. Da bei quantitativen analytischen Untersuchungen diese Forderung nie vorkommen kann, so ist in der 23sten Tafel beim Kupferoxyd nicht angegeben worden, wie groſs die Menge von Kupferchlorid ist, welche einer bestimmten Menge von Kupferoxyd entspricht. Es kann dies indessen leicht berechnet werden. Die Menge des Kupferoxyds sei 1,359 Grm. Diese enthalten, nach der 23sten

Tafel 3ten und 4ten Reihe berechnet, 1,085 Grm. Kupfer und 0,274 Grm. Sauerstoff. Aus der 48sten Tafel, 9ten Reihe, wird man ersehen, wie viel dann 0,274 Grm. Sauerstoff Grm. Chlor entsprechen, nämlich 1,213 Grm. Addirt man diese zu den 1,085 Grm. Kupfer, so erhält man 2,298 Grm. Kupferchlorid.

Will man hingegen umgekehrt wissen, wie viel eine gegebene Menge Kupferchlorid, etwa 2,298 Grm., Kupferoxyd geben würde, wenn ersteres in Wasser aufgelöst, und durch eine Auflösung von Kali zersetzt wird, so ersieht man aus der 48sten Tafel, 37sten Reihe, wie viel 2,298 Grm. Kupferchlorid Chlor enthalten, nämlich 1,213 Grm., also auch 1,085 Grm. Kupfer. Aus der 10ten Reihe in der 48sten Tafel ersieht man dann, dafs 1,213 Grm. Chlor 0,274 Grm. Sauerstoff entsprechen. Addirt man diese zu 1,085 Grm. Kupfer, so erhält man 1,359 Grm. Kupferoxyd, welche 2,298 Grm. Kupferchlorid entsprechen.

In einzelnen mehr verwickelten Fällen sind unter einigen Tafeln Bemerkungen gemacht worden, welche sich auf Stellen im Werke beziehen. Andere Fälle, welche nicht unmittelbar durch die Tafeln beantwortet werden, ergeben sich nach einigem Nachdenken.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
I. Kalium.	**Zeichen K.**	**Atomen-**	
1) Kali	Kalium	0,83048	1,66097
KO	K		
2) Kali	Sauerstoff	0,16952	0,33903
KO	O		
3) Schwefelsaures Kali	Kali	0,54067	1,08134
$KO + SO$	KO		
4) Chlorkalium	Kali	0,63257	1,26514
KCl^2	KO		
5) Chlorkalium	Kalium	0,52534	1,05068
KCl^2	K		
6) Kohlensaures Kali	Kali	0,68092	1,36184
$KO + CO^2$	KO		
7) Salpetersaures Kali	Kali	0,46562	0,93124
$KO + NO^5$	KO		
8) Kaliumplatinchlorid	Kali	0,19334	0,38668
$PtCl^4 + KCl^2$	KO		

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
II. Natrium.	**Zeichen Na.**	**Atomen-**	
1) Natron	Natrium	0,74418	1,48836
NaO	Na		
2) Natron	Sauerstoff	0,25582	0,51164
NaO	O		
3) Schwefelsaures Natron	Natron	0,43819	0,87638
$NaO + SO^3$	NaO		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 489,916.

2,49145	3,32194	4,15242	4,98290	5,81339	6,64387	7,47436
0,50855	0,67806	0,84758	1,01710	1,18661	1,35613	1,52564
1,62201	2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
1,89771	2,53028	3,16285	3,79542	4,42799	5,06056	5,69313
1,57602	2,10136	2,62670	3,15204	3,67738	4,20272	4,72806
2,04276	2,72368	3,40460	4,08552	4,76644	5,44736	6,12828
1,39686	1,86248	2,32810	2,79372	3,25934	3,72496	4,19058
0,58002	0,77336	0,96670	1,16004	1,35338	1,54672	1,74006

gewicht 290,897.

2,23253	2,97671	3,72089	4,46507	5,20925	7,95342	6,69760
0,76747	1,02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
1,31457	1,75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
II. Natrium.	**Zeichen Na.**		**Atomen-**
4) Kohlensaures Natron	Natron	0,58576	1,17152
$NaO + CO^2$	NaO		
5) Chlornatrium	Natron	0,53289	1,06578
$NaCl^2$	NaO		
6) Chlornatrium	Natrium	0,39656	0,79312
$NaCl^2$	Na		

III. Lithium.	**Zeichen L.**		**Atomen-**
1) Lithion	Lithium	0,44850	0,89700
LO	L		
2) Lithion	Sauerstoff	0,55150	1,10300
LO	O		
3) Schwefelsaures Lithion	Lithion	0,26568	0,53136
$LO + SO^3$	LO		
4) Kohlensaures Lithion	Lithion	0,39610	0,79220
$LO + CO^2$	LO		
5) Chlorlithium	Lithion	0,34605	0,69210
LCl^2	LO		
6) Chlorlithium	Lithium	0,15520	0,31040
LCl^2	L		
7) Phosphorsaures Natronlithion	Lithion	0,12381	0,24762
$(2LO + PO^5) + (2NaO + PO^5)$	$2LO$		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 290,897.						
1,75728	2,34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
1,59867	2,13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601
1,18968	1,58624	1,98280	2,37936	2,77592	3,17248	3,56904
gewicht 81,320.						
1,34550	1,79400	2,24250	2,69100	3,13950	3,58800	4,03650
1,65450	2,20600	2,75750	3,30900	3,86050	4,41200	4,96350
0,79704	1,06272	1,32840	1,59408	1,85976	2,12544	2,39112
1,18830	1,58440	1,98050	2,37660	2,77270	3,16880	3,56490
1,03815	1,38420	1,73025	2,07630	2,42235	2,76840	3,11445
0,46560	0,62080	0,77600	0,93120	1,08640	1,24160	1,39680
0,37143	0,49524	0,61905	0,74286	0,86667	0,99048	1,11429

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
IV. Baryum.	Zeichen Ba.		Atomen-
1) Baryterde BaO	Baryum Ba	0,89549	1,79099
2) Baryterde BaO	Sauerstoff O	0,10451	0,20901
3) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Baryterde BaO	0,65628	1,31256
4) Kohlens. Baryterde $BaO + CO^2$	Baryterde BaO	0,77586	1,55172
5) Chlorbaryum $BaCl^2$	Baryterde BaO	0,73633	1,47266
6) Chlorbaryum $BaCl^2$	Baryum Ba	0,65938	1,31876
7) Kieselfluorbaryum $F^3Ba^3 + F^6Si^3$	Baryterde BaO	0,18297	0,36594
V. Strontium.	Zeichen Sr.		Atomen-
1) Strontianerde SrO	Strontium Sr	0,84551	1,69102
2) Strontianerde SrO	Sauerstoff O	0,15449	0,30898
3) Schwefelsaure Strontianerde $SrO + SO^3$	Strontianerde SrO	0,56360	1,12720
4) Kohlensaure Strontianerde $SrO + CO^2$	Strontianerde SrO	0,70074	1,40148

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 856,880.

2,68648	3,58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,16395	8,05945
0,31352	0,41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,83605	0,94055
1,96884	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,25024	5,90652
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
2,20899	2,94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,89064	6,62697
1,97814	2,63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,27504	5,93442
0,54891	0,73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,46376	1,64673

gewicht 547,285.

2,53653	3,38204	4,22755	5,07306	5,91857	7,76408	7,60959
0,46347	0,61796	0,77245	0,92694	1,08143	1,23592	1,39041
1,69080	2,25440	2,81800	3,38160	3,94520	4,50880	5,07240
2,10222	2,80296	3,50370	4,20444	4,90518	5,60592	6,30666

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
V. Strontium.	**Zeichen Sr.**		**Atomen-**
5) Chlorstrontium $SrCl^2$	Strontianerde SrO	0,65387	1,30774
6) Chlorstrontium $SrCl^2$	Strontium Sr	0,55285	1,10570

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
VI. Calcium.	**Zeichen Ca.**		**Atomen-**
1) Kalkerde CaO	Calcium Ca	0,71911	1,43823
2) Kalkerde CaO	Sauerstoff O	0,28089	0,56177
3) Schwefels. Kalkerde $CaO + SO^3$	Kalkerde CaO	0,41532	0,83064
4) Kohlens. Kalkerde $CaO + CO^2$	Kalkerde CaO	0,56292	1,12584

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
VII. Magnesium.	**Zeichen Mg.**		**Atomen-**
1) Talkerde MgO	Magnesium Mg	0,61293	1,22587
2) Talkerde MgO	Sauerstoff O	0,38707	0 77413
3) Schwefels. Talkerde $MgO + SO^3$	Talkerde MgO	0,34015	0,68030
4) Phosphors. Talkerde $2MgO + PO^5$	Talkerde $2MgO$	0,36671	0,73342

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 547,285.

1,96161	2,61548	3,26935	3,92322	4,57709	5,23096	5,88483
1,65855	2,21140	2,76425	3,31710	3,86995	4,42280	4,97565

gewicht 256,019.

2,15735	2,87646	3,59558	4,31470	5,03381	5,75293	6,47204
0,84265	1,12354	1,40442	1,68530	1,96619	2,24707	2,52796
1,24596	1,66128	2,07660	2,49102	2,90724	3,32256	3,73788
1,68876	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628

gewicht 158,353.

1,83880	2,45173	3,06466	3,67760	4,29053	4,90346	5,51640
1,16120	1,54827	1,93534	2,32240	2,70947	3,09654	3,48360
1,02045	1,36060	1,70075	2,04090	2,38105	2,72120	3,06135
1,10013	1,46684	1,83355	2,20026	2,56697	2,93368	3,30039

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

VIII. Aluminium. Zeichen Al. Atomen-

1) Thonerde AlO^3	Aluminium Al	0,53295	1,06591
2) Thonerde AlO^3	Sauerstoff O^3	0,46705	0,93409

IX. Beryllium. Zeichen Be. Atomen-

1) Beryllerde BeO^3	Beryllium Be	0,68846	1,37692
2) Beryllerde BeO^3	Sauerstoff O^3	0,31154	0,62308

X. Thorium. Zeichen Th. Atomen-

1) Thorerde ThO	Thorium Th	0,88164	1,76329
2) Thorerde ThO	Sauerstoff O	0,11836	0,23671

XI. Yttrium. Zeichen Y. Atomen-

1) Yttererde YO	Yttrium Y	0,80073	1,60147
2) Yttererde YO	Sauerstoff O	0,19927	0,39853

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 171,167.						
1,59886	2,13181	2,66476	3,19772	3,73067	4,26362	4,79658
1,40114	1,86819	2,33524	2,80228	3,26933	3,73638	4,20342
gewicht 331,479.						
2,06538	2,75384	3,44229	4,13076	4,81922	5,50768	7,19614
0,93462	1,24616	1,55770	1,86924	2,18078	2,49232	2,80386
gewicht 744,900.						
2,64493	3,52657	4,40821	5,28986	6,17150	7,05314	7,93479
0,35507	0,47343	0,59179	0,71014	0,82850	0,94686	1,06521
gewicht 401,840.						
2,40220	3,20293	4,00366	4,80440	5,60513	6,40586	7,20660
0,59780	0,79707	0,99634	1,19560	1,39487	1,59414	1,79340

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Cerium.	**Zeichen Ce.**		**Atomen-**
1) Ceroxydul	Cerium	0,85179	1,70358
CeO	Ce		
2) Ceroxydul	Sauerstoff	0,14821	0,29642
CeO	O		
3) Ceroxyd	Cerium	0,79302	1,58605
€eO^3	€e		
4) Ceroxyd	Sauerstoff	0,20698	0,41395
€eO^3	O^3		
XIII. Zirconium.	**Zeichen Zr.**		**Atomen-**
1) Zirconerde	Zirconium	0,73695	1,47390
ƵrO^3	Ƶr		
2) Zirconerde	Sauerstoff	0,26305	0,52610
ƵrO^3	O^3		
XIV. Mangan	**Zeichen Mn**		**Atomen-**
1) Manganoxydul	Mangan	0,77573	1,55147
MnO	Mn		
2) Manganoxydul	Sauerstoff	0,22427	0,44853
MnO	O		
3) Manganoxyd	Mangan	0,69752	1,39504
M̶nO^3	M̶n		
4) Manganoxyd	Sauerstoff	0,30248	0,60496
M̶nO^3	O^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 574,718.

2,55537	3,40716	4,25895	5,11074	5,96253	6,81432	7,66611
0,44463	0,59284	0,74105	0,88926	1,03747	1,18568	1,33389
2,37907	3,17209	3,96511	4,75814	5,55116	6,34418	7,13721
0,62093	0,82791	1,03489	1,24186	1,44884	1,65582	1,86279

gewicht 420,238.

2,21086	2,94781	3,68476	4,42171	5,16066	5,89762	6,63457
0,78914	1,05219	1,31524	1,57829	1,83934	2,10238	2,36543

gewicht 345,900.

2,32720	3,10294	3,87867	4,65440	5,43014	6,20587	6,98161
0,67280	0,89706	1,12133	1,34560	1,56986	1,79413	2,01839
2,09256	2,79008	3,48760	4,18512	4,88264	5,58016	6,27768
0,90744	1,20992	1,51240	1,81488	2,11736	2,41984	2,72232

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIV. Mangan.	**Zeichen Mn.**		**Atomen-**
5) Mangansuperoxyd MnO^2	Mangan Mn	0,53553	1,07106
6) Mangansuperoxyd MnO^2	Sauerstoff O^2	0,46447	0,92894
7) Manganoxyd-Oxydul $MnO + \overline{Mn}O^3$	Manganoxydul $3MnO$	0,93044	1,86088
8) Manganoxyd-Oxydul $MnO + \overline{Mn}O^3$	Manganoxyd $1\frac{1}{2}\overline{Mn}O^3$	1,03478	2,06956
9) Manganoxyd-Oxydul $MO + \overline{Mn}O^3$	Mangansuperoxyd $3MnO^2$	1,13911	2,27822
10) Schwefelsaures Manganoxydul $MO + SO^3$	Manganoxydul MO	0,47082	0,94164

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XV. Eisen.	**Zeichen Fe.**		**Atomen-**
1) Eisenoxydul FeO	Eisen Fe	0,77232	1,54464
2) Eisenoxydul FeO	Sauerstoff O	0,22768	0,45536
3) Eisenoxyd $\overline{Fe}O^3$	Eisen $\overline{Fe}$	0,69338	1,38677
4) Eisenoxyd $\overline{Fe}O^3$	Sauerstoff O^3	0,30662	0,61323
5) Eisenoxyd $\overline{Fe}O^3$	Eisenoxydul $\overline{Fe}O^2$	0,89780	1,79560

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 345,900.

1,60660	2,14213	2,67766	3,21319	3,74872	4,28426	4,81979
1,39340	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
2,79132	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
3,10434	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
3,41733	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,25199
1,41246	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738

gewicht 339,213.

2,31696	3,08928	3,86160	4,63392	5,40624	6,17856	6,95088
0,68304	0,91072	1,13840	1,36608	1,59376	1,82144	2,04912
2,08015	2,77354	3,46692	4,16031	4,85369	5,54708	6,24046
0,91985	1,22646	1,53308	1,83969	2,14631	2,45292	2,75954
2,69340	3,59120	4,48900	5,38680	6,28460	7,18240	8,08020

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XV. Eisen.	Zeichen Fe.	Atomen-	
6) Eisen Fe	Eisenoxyd FeO^3	1,44220	2,88440
7) Eisen Fe	Eisenoxydul FeO	1,29480	2,58960
8) Eisen Fe	Sauerstoff O	0,29480	0,58960
9) Eisen Fe	Sauerstoff O^3	0,44220	0,88440
10) Sauerstoff O	Eisenoxydul 2FeO	8,78426	17,56852
11) Sauerstoff O	Eisenoxydul FeO	4,39213	8,78426
12) Sauerstoff O^3	Eisenoxyd FeO^3	3,26142	6,52284
13) Schwefel S	Eisenoxyd FeO^3	4,86380	9,72760
14) Chlor Cl	Eisenoxyd FeO^3	2,21038	4,42076
15) Gold Au	Eisenoxydul 6FeO	1,06004	2,12008

Bemer-

Die 6te und 7te Reihe dieser Tafel zeigen an, wie viel Eisenoxydul und wie viel Eisenoxyd einer gefundenen Menge von metallischem Eisen entspricht. Diese Berechnungen kommen vor, wenn man in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul die Mengen beider auf die Weise bestimmen will, daſs man die Verbindung vermittelst Wasserstoffgas reducirt,

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 339,213.						
4,32660	5,76880	7,21100	8,65320	10,09540	11,53760	12,98980
3,88440	5,17920	6,47400	7,76880	9,06360	10,35840	11,65320
0,88440	1,17920	1,47400	1,76880	2,06360	2,35840	2,65320
1,32660	1,76880	2,21100	2,65320	3,09540	3,53760	3,97980
26,35278	35,13704	43,92130	52,70556	61,48982	70,27408	79,05834
1,317639	17,56852	21,96065	26,35278	30,74491	35,13704	39,52917
9,78426	13,04568	16,30710	19,56852	22,82994	26,09136	29,35278
14,59140	19,45520	24,31900	29,18280	34,04660	38,91040	43,77420
6,63114	8,84152	11,05190	13,26228	15,47266	17,68304	19,89342
3,18012	4,24016	5,30020	6,36024	7,42028	8,48032	9,54036

k u n g e n.

und die Mengen des erzeugten Wassers und des reducirten Eisens wägt (pag. 73). Es kann dies auf mehrere Arten geschehen.

Man hätte z. B. bei einem Versuche aus einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, welche 3,449 Grm. wiegt, 2,506 Grm. reducirten Eisens und 1,061 Grm. Wasser

erhalten. Aus der 52sten Tafel 1ster Reihe wird man ersehen, dafs in letzterem 0,943 Grm. Sauerstoff enthalten sind, welche Menge in beiden Oxyden des Eisens vor dem Versuche enthalten war. Aus der 9ten Reihe dieser 15ten Tafel indessen ersieht man, dafs 2,506 Grm. metallisches Eisen 1,108 Grm. Sauerstoff bedürfen, um sich in Eisenoxyd zu verwandeln. Zieht man von dieser Menge die im erhaltenen Wasser befindliche Menge Sauerstoff (0,943 Grm.) ab, so erhält man 0,165 Grm. Diese Menge Sauerstoff würde das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul aufgenommen haben, wenn es in Eisenoxyd verwandelt worden wäre. Nun aber ersieht man aus der 10ten Reihe in dieser 15ten Tafel, dafs einer Menge von 0,165 Grm. Sauerstoff eine Menge von 1,450 Grm. Eisenoxydul entspricht, wenn diese nämlich durch Hinzutreten von jener Menge Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt worden ist, während die 11te Reihe den Sauerstoff anzeigt, der im Eisenoxydul enthalten ist. Zieht man jene Menge von 1,450 Grm. Eisenoxydul von 3,449 Grm. ab, so erhält man 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Man kann auch dasselbe Resultat erhalten, wenn man die Menge der Verbindung von Eisenoxyd und von Eisenoxydul nicht gewogen hat, sondern nur weifs, dafs dieselbe durch die Reduction vermittelst Wasserstoffgas 2,506 Grm. reducirtes Eisen und 1,061 Grm. Wasser gegeben haben. Die Menge des Eisenoxyduls berechnet man dann wie vorher zu 1,450 Grm.; die Menge des Eisenoxyds hingegen findet man auf die Weise, dafs man zuerst den Sauerstoff, welchen das Oxydul enthält, entweder aus der 2ten Reihe dieser 15ten Tafel zu 0,330 Grm. berechnet, oder jene 0,165 Grm. Sauerstoff, von welchen man aus dem vorhergehenden Beispiele weifs, dafs sie 1,450 Grm. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln würden, verdoppelt. Diese Sauerstoffmenge zieht man von 0,943 Grm. ab, d. h. von der Sauerstoffmenge, welche das gebildete Wasser enthält. Die erhaltenen 0,613 Grm. Sauerstoff, welche das Eisenoxyd enthält, entsprechen nach der 12ten Reihe der 15ten Tafel 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Hat man eine gewogene Menge einer Verbindung von

Eisenoxydul und von Eisenoxyd durch Salpetersäure oxydirt, und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt (pag. 72.), so kann man aus der Gewichtzunahme, welche in Sauerstoff besteht, nach der 10ten Reihe der Tafel, die Menge des Eisenoxyduls berechnen. Betrug die Menge der Verbindung 3,499 Grm. und wog das erhaltene Eisenoxyd 3,614 Grm., so zeigt der erhaltene Ueberschuſs von 0,165 Grm. Sauerstoff nach der 10ten Reihe 1,450 Grm. Eisenoxydul an, das in der Verbindung mit 1,999 Grm. Eisenoxyd verbunden war.

Die 13te Reihe der 15ten Tafel zeigt, wenn man in einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ersteres vermittelst Schwefelwasserstoffgas bestimmen will (pag. 78.), einer wie groſsen Menge von Eisenoxyd der erhaltene Schwefel entspricht.

Die 14te Reihe der Tafel giebt an, wenn in einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ersteres vermittelst Silberpulver bestimmt werden soll (pag. 89.), welche Menge von Eisenoxyd der Menge Chlor entspricht, welche das Silber aufgenommen hat.

Durch die 15te Reihe der Tafel ersieht man die Menge des Eisenoxyduls aus einer gefundenen Menge von Gold, wenn man ersteres in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch eine Auflösung von Natriumgoldchlorid bestimmen will (pag. 81.).

Bei einer Vergleichung der Zahlen der 10ten, 13ten, 14ten und 15ten Reihe der 15ten Tafel ergiebt sich, daſs bei der Bestimmung des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls, in Verbindungen beider, bei der Methode das Oxydul zu bestimmen, indem man es in Oxyd verwandelt (10te Reihe), ein sehr kleiner Fehler im Versuch einen groſsen Fehler im Resultat hervorbringen muſs. Es findet dies in einem geringeren Grade statt, bei der Bestimmung des Eisenoxyds durch Schwefelwasserstoffgas, in einem noch geringeren bei der Bestimmung desselben durch Silberpulver, und im geringsten Grade bei der Bestimmung des Eisenoxyduls durch Natriumgoldchlorid.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XVI. Zink.	**Zeichen Zn.**		**Atomen-**
1) Zinkoxyd	Zink	0,80128	1,60256
ZnO	Zn		
2) Zinkoxyd	Sauerstoff	0,19872	0,39744
ZnO	O		
3) Schwefels. Zinkoxyd	Zinkoxyd	0,50103	1,00206
$ZnO + SO^3$	ZnO		
XVII. Kobalt.	**Zeichen Co.**		**Atomen-**
1) Kobaltoxyd	Kobalt	0,78678	1,57355
CoO	Co		
2) Kobaltoxyd	Sauerstoff	0,21322	0,42645
CoO	O		
3) Kobaltsuperoxyd	Kobalt	0,71098	1,42196
$\text{€o}O^3$	€o		
4) Kobaltsuperoxyd	Sauerstoff	0,28902	0,57804
$\text{€o}O^3$	O^3		
5) Kobalt	Kobaltoxyd	1,27101	2,54202
Co	CoO		
XVIII. Nickel.	**Zeichen Ni.**		**Atomen-**
1) Nickeloxyd	Nickel	0,78709	1,57417
NiO	Ni		
2) Nickeloxyd	Sauerstoff	0,21291	0,42583
NiO	O		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 403,226.

2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,41026	7,21154
0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,58974	1,78846
1,50309	2,00412	2,50515	3,00618	3,50721	4,00824	4,50927

gewicht 368,991.

2,36033	3,14710	3,93388	4,72066	5,50743	6,29421	7,08098
0,63967	0,85290	1,06612	1,27934	1,49257	1,70579	1,91902
2,13293	2,84391	3,55489	4,26587	4,97685	5,68782	6,39880
0,86707	1,15609	1,44511	1,73413	2,02315	2,31218	2,60120
3,81303	5,08404	6,35505	7,62606	8,89707	10,16808	11,43909

gewicht 369,675.

2,36126	3,14835	3,93543	4,72252	5,50961	6,29670	7,08378
0,63874	0,85165	1,06457	1,27748	1,49039	1,70330	1,91622

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIX. Cadmium.	**Zeichen Cd.**		**Atomen-**
1) Cadmiumoxyd	Cadmium	0,87449	1,74899
CdO	Cd		
2) Cadmiumoxyd	Sauerstoff	0,12551	0,25101
CdO	O		
3) Schwefelcadmium	Cadmiumoxyd	0,88734	1,77468
CdS	CdO		
XX. Blei.	**Zeichen Pb.**		**Atomen-**
1) Bleioxyd	Blei	0,92829	1,85658
PbO	Pb		
2) Bleioxyd	Sauerstoff	0,07171	0,14342
PbO	O		
3) Rothes Bleisuperoxyd (Mennige)	Blei	0,89616	1,79232
₱bO^3	₱b		
4) Rothes Bleisuperoxyd	Sauerstoff	0,10384	0,20768
₱bO^3	O^3		
5) Braunes Bleisuperoxyd	Blei	0,86618	1,73235
PbO^2	Pb		
6) Braunes Bleisuperoxyd	Sauerstoff	0,13382	0,26765
PbO^2	O^2		
7) Chlorblei	Blei	0,74519	1,49038
$PbCl$	Pb		
8) Chlorblei	Bleioxyd	0,80275	1,60550
$PbCl$	PbO		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 696,767.						
2,62348	3,49797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044
0,37652	0,50203	0,62754	0,75304	0,87855	1,00406	1,12956
2,66202	3,54936	4,43670	5,32404	6,21138	7,09872	7,98606
gewicht 1294,498.						
2,78487	3,71316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
0,21513	0,28684	0,35855	0,43026	0,50197	0,57368	0,64539
2,68847	3,58463	4,48079	5,37695	6,27311	7,16926	8,06542
0,31153	0,41537	0,51921	0,62305	0,72689	0,83074	0,93458
2,59853	3,46470	4,33088	5,19706	6,06323	6,92941	7,79558
0,40147	0,53530	0,66912	0,80294	0,93677	1,07059	1,20442
2,23557	2,98076	3,72595	4,47114	5,21633	5,96152	6,70671
2,40825	3,21100	4,01375	4,81650	5,61925	6,42200	7,22475

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XX. Blei.	**Zeichen Pb.**		**Atomen-**
9) Schwefels. Bleioxyd	Blei	0,68287	1,36574
$PbO + SO^3$	Pb		
10) Schwefels. Bleioxyd	Bleioxyd	0,73563	1,47126
$PbO + SO^3$	PbO		
11) Schwefelblei	Blei	0,86550	1,73100
PbS	Pb		
12) Schwefelblei	Bleioxyd	0,93236	1,86472
PbS	PbO		
XXI. Wismuth.	**Zeichen Bi**		**Atomen-**
1) Wismuthoxyd	Wismuth	0,89867	1,79735
ɃiO^3	Ƀi		
2) Wismuthoxyd	Sauerstoff	0,10133	0,20265
ɃiO^3	O^3		
XXII. Uran.	**Zeichen U.**		**Atomen-**
1) Uranoxydul	Uran	0,96443	1,92886
UO	U		
2) Uranoxydul	Sauerstoff	0,03557	0,07114
UO	O		
3) Uranoxyd	Uran	0,94758	1,89515
ɄO^3	Ʉ		
4) Uranoxyd	Sauerstoff	0,05242	0,10485
ɄO^3	O^3		
5) Uranoxydul	Uranoxyd	1,01778	2,03556
UO	$\frac{1}{2}$ɄO^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 1294,498.						
2,04861	2,73148	3,41435	4,09722	4,78009	5,46296	6,14583
2,20689	2,94252	3,67815	4,41378	5,14941	5,88504	6,62067
2,59650	3,46200	4,32750	5,19300	6,05850	6,92400	7,78950
2,79708	3,72944	4,66180	5,59416	6,52652	7,45888	8,39124
gewicht 1330,376.						
2,69602	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
0,30398	0,40530	0,50663	0,60796	0,70928	0,81061	0,91193
gewicht 2711,360.						
2,89329	3,85772	4,82215	5,78658	6,75101	7,71544	8,67987
0,10671	0,14228	0,17785	0,21342	0,24899	0,28456	0,32013
2,84273	3,79031	4,73788	5,68546	6,63304	7,58062	8,52819
0,15727	0,20969	0,26212	0,31454	0,36696	0,41938	0,47181
3,05334	4,07112	5,08890	6,10668	7,12446	8,14224	9,16002

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIII. Kupfer.	**Zeichen Cu.**		**Atomen-**
1) Kupferoxydul Ȼu O	Kupfer Ȼu	0,88782	1,77563
2) Kupferoydul Ȼu O	Sauerstoff O	0,11218	0,22437
3) Kupferoxyd Cu O	Kupfer Cu	0,79826	1,59653
4) Kupferoxyd Cu O	Sauerstoff O	0,20174	0,40347
5) Kupferoxyd Cu O	Kupferoxydul ½ Ȼu O	0,89913	1,79826
6) Erstes Schwefelkupfer Ȼu S	Kupfer Ȼu	0,79733	1,59466
7) Zweit. Schwefelkupfer Cu S	Kupfer Cu	0,66296	1,32592

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIV. Silber.	**Zeichen Ag.**		**Atomen-**
1) Silberoxyd Ag O	Silber Ag	0,93111	1,86222
2) Silberoxyd Ag O	Sauerstoff O	0,06889	0,13778
3) Chlorsilber $AgCl^2$	Silberoxyd Ag O	0,80903	1,61806
4) Chlorsilber $AgCl^2$	Silber Ag	0,75330	1,50660

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 395,695.

2,66345	3,55126	4,43908	5,32690	6,21471	7,10253	7,99034
0,33655	0,44874	0,56092	0,67310	0,78529	0,89747	1,00966
2,39479	3,19305	3,99131	4,78958	5,58784	6,38610	7,18437
0,60521	0,80695	1,00869	1,21042	1,41216	1,61390	1,81563
2,69739	3,59652	4,49565	5,39478	6,29391	7,19304	8,09217
2,39199	3,18932	3,98665	4,78398	5,58131	6,37864	7,17597
1,98888	2,65184	3,31480	3,97776	4,64072	5,30368	5,96664

gewicht 1351,607.

2,79333	3,72444	4,65555	5,58667	6,51778	7,44889	8,38000
0,20667	0,27556	0,34445	0,41333	0,48222	0,55111	0,62000
2,42709	3,23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
2,25990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIV. Silber.	**Zeichen Ag.**		**Atomen-**
5) Schwefelsilber AgS	Silber Ag	0,87045	1,74090
6) Schwefelsilber AgS	Silberoxyd AgO	0,93485	1,86970
XXV. Quecksilber.	**Zeichen Hg.**		**Atomen-**
1) Quecksilberoxydul HgO	Quecksilber Hg	0,96200	1,92400
2) Quecksilberoxydul HgO	Sauerstoff O	0,03800	0,07600
3) Quecksilberoxyd HgO	Quecksilber Hg	0,92678	1,85357
4) Quecksilberoxyd HgO	Sauerstoff O	0,07322	0,14643
5) Quecksilberchlorür HgCl	Quecksilber Hg	0,85117	1,70234
6) Quecksilberchlorür HgCl.	Quecksilberoxydul ½ HgO	0,88480	1,76960
7) Quecksilberchlorür HgCl	Quecksilberoxyd HgO	0,91842	1,83684
8) Quecksilberchlorid HgCl	Quecksilber Hg	0,74091	1,48182
9) Quecksilberchlorid HgCl	Quecksilberoxyd HgO	0,79944	1,59888
10) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilber Hg	0,86287	1,72574

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 1351,607.

2,61135	3,48180	4,35225	5,22270	6,09315	6,96360	7,83405
2,80455	3,73940	4,67425	5,60910	6,54395	7,47880	8,41365

gewicht 1265,822.

2,88600	3,84800	4,81000	5,77201	6,73401	7,69601	8,65801
0,11400	0,15200	0,19000	0,22799	0,26599	0,30399	0,34199
2,78035	3,70714	4,63392	5,56070	6,48749	7,41427	8,34106
0,21965	0,29286	0,36608	0,43930	0,51251	0,58573	0,65894
2,55351	3,40468	4,25585	5,10702	5,95819	6,80936	7,66053
2,65440	3,53920	4,42400	5,30880	6,19360	7,07840	7,96320
2,75526	3,67368	4,59210	5,51052	6,42894	7,34736	8,26578
2,22273	2,96364	3,70455	4,44546	5,18637	5,92728	6,66819
2,39832	3,19776	3,99720	4,79664	5,59608	6,39552	7,19496
2,58861	3,45148	4,31435	5,17722	6,04009	6,90296	7,76583

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXV. Quecksilber.	**Zeichen Hg.**		**Atomen-**
11) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberoxyd HgO	0,93104	1,86208
12) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberchlorid HgC̶l	1,16461	2,32922
13) Quecksilber Hg	Quecksilberoxydul ½H̶gO	1,03950	2,07900
14) Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	1,07900	2,15800
15) Quecksilber Hg	Quecksilberchlorür $HgCl$	1,17485	2,34970
16) Quecksilber Hg	Quecksilberchlorid H̶gC̶l	1,34969	2,69938
XXVI. Rhodium.	**Zeichen R.**		**Atomen-**
1) Rhodiumoxydul RO	Rhodium R	0,86691	1,73383
2) Rhodiumoxydul RO	Sauerstoff O	0,13309	0,26617
3) Rhodiumoxyd R̶O^3	Rhodium R̶	0,81283	1,62565
4) Rhodiumoxyd R̶O^3	Sauerstoff O^3	0,18717	0,37435
5) Rhodium R	Rhodiumoxyd ½R̶O^3	1,23022	2,46044
6) Rhodium R	Rhodiumchlorid RCl^3	2,01930	4,03860

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 1265,822.

2,79312	3,72416	4,65520	5,58624	6,51728	7,44832	8,37936
3,49383	4,65844	5,82305	6,98766	8,15227	9,32688	10,48149
3,11850	4,15800	5,19750	6,23700	7,27650	8,31600	9,35550
3,23700	4,31600	5,39500	6,47400	7,55300	8,63200	9,71100
3,52455	4,69940	5,87425	7,04910	8,22395	9,39880	10,57365
4,04907	5,39876	6,74845	8,09814	9,44783	10,79752	12,14721

gewicht 651,400.

2,60074	3,46766	4,33457	5,20149	6,06840	6,93532	7,80223
0,39926	0,53234	0,66543	0,79851	0,93160	1,06468	1,19777
2,43848	3,25131	4,06413	4,87696	5,68979	6,50262	7,31544
0,56152	0,74869	0,93587	1,12304	1,31021	1,49738	1,68456
3,69066	4,92088	6,15110	7,38132	8,61154	9,84176	11,07198
6,05790	8,07720	10,09650	12,11580	14,13510	16,15440	18,17370

XXVII. Palladium. Zeichen Pd. Atomen-

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Palladiumoxydul PdO	Palladium Pd	0,86942	1,73885
2) Palladiumoxydul PdO	Sauerstoff O	0,13058	0,26115
3) Palladiumoxyd PdO^2	Palladium Pd	0,76901	1,53802
4) Palladiumoxyd PdO^2	Sauerstoff O^2	0,23099	0,46198
5) Kaliumpalladiumchlorür $KCl^2 + PdCl^2$	Palladium Pd	0,32622	0,65244
6) Palladium Pd	Palladiumchlorür $PdCl^2$	1,66480	3,32960

XXVIII. Iridium. Zeichen Jr. Atomen-

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Iridiumoxydul JrO	Iridium Jr	0,92500	1,84999
2) Iridiumoxydul JrO	Sauerstoff O	0,07500	0,15001
3) Iridiumsesquioxydul JrO^3	Iridium Jr	0,89156	1,78312
4) Iridiumsesquioxydul JrO^3	Sauerstoff O^3	0,10844	0,21688
5) Iridiumoxyd JrO^2	Iridium Jr	0,86046	1,72092

gewicht 665,840.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,60827	3,47770	4,34712	5,21654	6,08597	6,95539	7,82482
0,39173	0,52230	0,65288	0,78346	0,91403	1,04461	1,17518
2,30703	3,07604	3,84505	4,61406	5,38307	6,15208	6,92109
0,69297	0,92396	1,15495	1,38594	1,61693	1,84792	2,07891
0,97866	1,30488	1,63110	1,95732	2,28354	2,60976	2,93598
4,99440	6,65920	8,32400	9,98880	11,65360	13,31840	14,98320

gewicht 1233,260.

2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47457	7,39997	8,32496
0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,67468	3,56624	4,45780	5,34936	6,24092	7,13248	8,02404
0,32532	0,43376	0,54220	0,65064	0,75908	0,86752	0,97596
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXVIII. Iridium.	**Zeichen Jr.**		**Atomen-**
6) Iridiumoxyd JrO^2	Sauerstoff O^2	0,13954	0,27908
7) Iridiumsesquioxyd JrO^3	Iridium Jr	0,80434	1,60868
8) Iridiumsesquioxyd JrO^3	Sauerstoff O^3	0,19566	0,39132
9) Kaliumiridiumchlorid $JrCl^4 + KCl^2$	Iridium Jr	0,40420	0,80840
10) Ammoniumiridium-chlorid $JrCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Iridium Jr	0,44232	0,88464
11) Iridium Jr	Iridiumchlorid $JrCl^4$	1,71785	3,43570

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIX. Osmium.	**Zeichen Os.**		**Atomen-**
1) Osmiumoxydul OsO	Osmium Os	0,92561	1,85121
2) Osmiumsesquioxydul OsO	Sauerstoff O	0,07439	0,14879
3) Osmiumsesquioxydul OsO^3	Osmium Os	0,89241	1,78482
4) Osmiumsesquioxydul OsO^3	Sauerstoff O^3	0,10759	0,21518
5) Osmiumoxyd OsO^2	Osmium Os	0,86152	1,72303

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 1233,260.

0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
2,41301	3,21735	4,02169	4,82603	5,63037	6,43470	7,23904
0,58699	0,78265	0,97831	1,17397	1,36963	1,56530	1,76096
1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065

gewicht 1244,210.

2,77682	3,70243	4,62803	5,55364	6,47925	7,40486	8,33046
0,22318	0,29757	0,37197	0,44636	0,52075	0,59514	0,66954
2,67724	3,56965	4,46206	5,35447	6,24688	7,13930	8,03171
0,32276	0,43035	0,53794	0,64553	0,75312	0,86070	0,96829
2,58455	3,44606	4,30758	5,16910	6,03061	6,89213	7,75364

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIX. Osmium.	**Zeichen Os.**		**Atomen-**
6) Osmiumoxyd OsO^2	Sauerstoff O^2	0,13848	0,27697
7) Osmiumbioxyd OsO^4	Osmium Os	0,75672	1,51344
8) Osmiumbioxyd OsO^4	Sauerstoff O^4	0,24328	0,48656
9) Osmium Os	Osmiumbioxyd OsO^4	1,32149	2,64298

XXX. Platin.	Zeichen Pt.		Atomen-
1) Platinoxydul PtO	Platin Pt	0,92500	1,84999
2) Platinoxydul PtO	Sauerstoff O	0,07500	0,15001
3) Platinoxyd PtO^2	Platin Pt	0,86046	1,72092
4) Platinoxyd PtO^2	Sauerstoff O^2	0,13954	0,27908
5) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4 + KCl^2$	Platin Pt	0,40420	0,80840
6) Ammoniumplatin-chlorid $PtCl^4 + NH^3 Cl^2H^2$	Platin Pt	0,44232	0,88464
7) Platin Pt	Platinchlorid $PtCl^4$	1,71785	3,43570

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 1244,210.

0,41545	0,55394	0,69242	0,83090	0,96939	1,10787	1,24636
2,27017	3,02689	3,78361	4,54033	5,29705	6,05378	6,81050
0,72983	0,97311	1,21639	1,45967	1,70295	1,94622	2,18950
3,96447	5,28596	6,60745	7,92894	9,25043	10,57192	11,89341

gewicht 1233,260.

2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13.74280	15,46065

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXI. Gold.	**Zeichen Au.**	**Atomen-**	
1) Goldoxydul AuO	Gold Au	0,96133	1,92266
2) Goldoxydul AuO	Sauerstoff O	0,03867	0,07734
3) Goldoxyd AuO^3	Gold Au	0,89232	1,78464
4) Goldoxyd AuO^3	Sauerstoff O^3	0,10768	0,21536
5) Gold Au	Goldoxyd AuO^3	1,12067	2,24134
6) Gold Au	Goldchlorid $AuCl^3$	1,53417	3,06834
XXXII. Zinn.	**Zeichen Sn.**	**Atomen-**	
1) Zinnoxydul SnO	Zinn Sn	0,88028	1,76056
2) Zinnoxydul SnO	Sauerstoff O	0,11972	0,23944
3) Zinnoxyd SnO^2	Zinn Sn	0,78616	1,57233
4) Zinnoxyd SnO^2	Sauerstoff O^2	0,21384	0,42767
5) Zinnoxyd SnO^2	Zinnoxydul SnO	0,89308	1,78616
6) Schwefelzinn SnS^2	Zinn Sn	0,64634	1,29268

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 1243,013.

2,88399	3,84532	4,80665	5,76799	6,72932	7,69065	8,65198
0,11601	0,15468	0,19335	0,23201	0,27068	0,30935	0,34802
2,67696	3,56928	4,46160	5,35392	6,24624	7,13856	8,03088
0,32304	0,43072	0,53840	0,64608	0,75376	0,86144	0,96912
3,36201	4,48268	5,60335	6,72402	7,84469	8,96536	10,08603
4,60251	6,13668	7,67085	9,20502	10,73919	12,27336	13,80753

gewicht 735,294.

2,64085	3,52113	4,40141	5,28169	6,16197	7,04226	7,92254
0,35915	0,47887	0,59859	0,71831	0,83803	0,95774	1,07746
2,35849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
0,64151	0,85534	1,06918	1,28302	1,49685	1,71069	1,92453
2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772
1,93902	2,58536	3,23170	3,87804	4,52438	5,17072	5,81706

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXII. Zinn.	**Zeichen Sn**		**Atomen-**
7) Schwefelzinn SnS^2	Zinnoxydul SnO	0,73425	1,46850
8) Schwefelzinn SnS^2	Zinnoxyd SnO^2	0,82215	1,64430
9) Quecksilberchlorür $2HgCl$	Zinnoxydul SnO	0,28084	0,56168
10) Quecksilberchlorür $2HgCl$	Zinnchlorür $SnCl^2$	0,39604	0,79208

Bemer-

Die Reihen 9 und 10 dieser Tafel beziehen sich auf das, was pag. 200 und 201. über die Bestimmung des Zinnoxyduls und des Zinnchlorürs, wenn diese mit Zinnoxyd und mit Zinnchlorid zusammen vorkommen, gesagt worden ist.

XXXIII. Titan.	Zeichen Ti.		Atomen-
1) Titansäure TiO^2	Titan Ti	0,60293	1,20585
2) Titansäure TiO^2	Sauerstoff O^2	0,39707	0,79415
3) Schwefeltitan TiS^2	Titansäure TiO^2	0,71342	1,42684

XXXIV. Antimon.	Zeichen Sb.		Atomen-
1) Antimonoxyd SbO^3	Antimon Sb	0,84317	1,68634
2) Antimonoxyd SbO^3	Sauerstoff O^3	0,15683	0,31366

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 735,294.

2,20275	2,93700	3,67125	4,40550	5,13975	5,87400	6,60825
2,46645	3,28860	4,11075	4,93290	5,75505	6,57720	7,39935
0,84252	1,12336	1,40420	1,68504	1,96588	2,24672	2,52756
1,18812	1,58416	1,98020	2,37624	2,77228	3,16832	3,56436

kungen.

Aus einer erhaltenen Menge von Quecksilberchlorür kann man hiernach die Menge des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs berechnen.

gewicht 303,686.

1,80878	2,41171	3,01463	3,61756	4,22049	4,82342	5,42634
1,19122	1,58829	1,98537	2,38244	2,77951	3,17658	3,57366
2,14026	2,85368	3,56710	4,28052	4,99394	5,70736	6,42078

gewicht 806,452.

2,52951	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
0,47049	0,62732	0,78415	0,94098	1,09781	1,25464	1,41147

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXIV. Antimon. Zeichen Sb. Atomen-			
3) Antimonichte Säure SbO^4	Antimon Sb	0,80128	1,60257
4) Antimonichte Säure SbO^4	Sauerstoff O^4	0,19872	0,39743
5) Antimonsäure SbO^5	Antimon Sb	0,76336	1,52672
6) Antimonsäure SbO^5	Sauerstoff O^5	0,23664	0,47328
7) Schwefelantimon SbS^3	Antimon Sb	0,72771	1,45542
8) Schwefelantimon SbS^3	Antimonoxyd SbO^3	0,86307	1,72614
9) Antimon Sb	Antimonoxyd SbO^3	1,18600	2,37200
10) Antimon Sb	Antimonichte Säure SbO^4	1,24800	2,49600
11) Antimon Sb	Antimonsäure SbO^5	1,31000	2,62000
12) Antimon Sb	Schwefelantimon SbS^3	1,37417	2,74834

XXXV. Wolfram. Zeichen W. Atomen-

1) Wolframoxyd WO^2	Wolfram W	0,85541	1,71082
2) Wolframoxyd WO^2	Sauerstoff O^2	0,14459	0,28918

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 806,452.

2,40385	3,20513	4,00641	4,80770	5,60898	6,41026	7,21155
0,59615	0,79487	0,99359	1,19230	1,39102	1,58974	1,78845
2,29008	3,05344	3,81680	4,58016	5,34352	6,10688	6,87024
0,70992	0,94656	1,18320	1,41984	1,65648	1,89312	2,12976
2,18313	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939
2,58921	3,45228	4,31535	5,17842	6,04149	6,90456	7,76763
3,55800	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200
3,93000	5,24000	6,55000	7,86000	9,17000	10,48000	11,79000
4,12251	5,49668	6,87085	8,24502	9,61919	10,99336	12,36753

gewicht 1183,200.

2,56622	3,42163	4,27704	5,13245	5,98785	6,84326	7,69877
0,43378	0,57837	0,72296	0,86755	1,01214	1,15674	1,30123

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXV. Wolfram. Zeichen W. Atomen-			
3) Wolframsäure	Wolfram	0,79773	1,59547
WO^3	W		
4) Wolframsäure	Sauerstoff	0,20227	0,40453
WO^3	O^3		
XXXVI. Molybdän. Zeichen Mo. Atomen-			
1) Molybdänoxydul	Molybdän	0,85684	1,71368
Mo O	O		
2) Molybdänoxydul	Sauerstoff	0,14316	0,28632
Mo O	O		
3) Molybdänoxyd	Molybdän	0,74954	1,49908
MoO^2	Mo		
4) Molybdänoxyd	Sauerstoff	0,25046	0,50092
MO^2	O^2		
5) Molybdänsäure	Molybdän	0,66612	1,33224
MoO^3	Mo		
6) Molybdänsäure	Sauerstoff	0,33388	0,66776
MoO^3	O^3		
7) Erstes (graues) Schwefelmolybdän	Molybdän	0,59802	1,19604
MoS^2	Mo		
8) Zweites Schwefelmolybdän	Molybdän	0,49793	0,99586
MoS^3	Mo		
9) Molybdän	Molybdänsäure	1,50123	3,00246
Mo	MoO^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 1183,200.						
2,39320	3,19094	3,98867	4,78641	5,58414	6,38188	7,17961
0,60680	0,80906	1,01133	1,21359	1,41586	1,61812	1,82039
gewicht 598,525.						
2,57052	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
0,42948	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
2,24861	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
0,75139	1,00185	1,25231	1,50277	1,75323	2,00370	2,25416
1,99835	2,66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
1,00164	1,33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,00493
1,79406	2,39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
1,49379	1,99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
4,50369	6,00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVII. Chrom.	**Zeichen Cr.**		**Atomen-**
1) Chromoxyd €rO^3	Chrom €r	0,70109	1,40217
2) Chromoxyd €rO^3	Sauerstoff O^3	0,29891	0,59783
3) Chromsäure CrO^3	Chrom Cr	0,53975	1,07950
4) Chromsäure CrO^3	Sauerstoff O^3	0,46025	0,92050
5) Chromoxyd €rO^3	Chromsäure $2CrO^3$	1,29891	2,59782
6) Chromsaure Baryterde $BaO + CrO^3$	Chromsäure CrO^3	0,40518	0,81036
7) Chromsaures Bleioxyd $PbO + CrO^3$	Chromsäure CrO^3	0,31853	0,63706

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVIII. Arsenik.	**Zeichen As.**		**Atomen-**
1) Arsenichte Säure AsO^3	Arsenik Ar	0,75808	1,51616
2) Arsenichte Säure AsO^3	Sauerstoff O^3	0,24192	0,48384
3) Arseniksäure AsO^5	Arsenik A	0,65280	1,30560
4) Arseniksäure AsO^5	Sauerstoff	0,34720	0,69440
5) Schwefelarsenik AS^3	Arsenik A	0,60903	1,21806

3.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 351,819.

2,10326	2,80435	3,50543	4,20652	4,90761	5,60870	6,30977
0,89674	1,19565	1,49457	1,79348	2,09239	2,39130	2,69022
1,61925	2,15200	2,69874	3,23849	3,77824	4,31799	4,85774
1,38075	1,84100	2,30126	2,76151	3,22176	3,68201	4,14226
3,89673	5,19564	6,49455	7,79346	9,09237	10,39128	11,69019
1,21554	1,62072	2,02590	2,43108	2,83626	3,24144	3,64662
0,95559	1,27412	1,59265	1,91118	2,22971	2,54824	2,86677

gewicht 470,042.

2,27424	3,03232	3,79040	4,54849	5,30676	6,06405	6,82273
0,72576	0,96768	1,20960	1,45151	1,69343	1,93535	2,17727
1,95839	2,61119	3,26399	3,91679	4,56959	5,22238	5,87518
1,04161	1,38881	1,73601	2,08321	2,43041	2,77762	3,12482
1,82709	2,43612	3,04525	3,65428	4,26331	4,87234	5,48137

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVIII. Arsenik.	**Zeichen As.**		**Atomen-**
6) Schwefelarsenik AsS^3	Arsenichte Säure AsO^3	0,80338	1,60676
7) Schwefelarsenik AS^5	Arsenik A	0,48311	0,96622
8) Schwefelarsenik AsS^5	Arseniksäure AsO^5	0,74006	1,48012
9) Arsenik As	Arsenichte Säure AsO^3	1,31912	2,63824
10) Arsenik As	Arseniksäure AsO^5	1,53186	3,06372

XXXIX. Tellur.	**Zeichen Te.**		**Atomen-**
1) Telluroxyd TeO^2	Tellur Te	0,80128	1,60256
2) Telluroxyd TeO^2	Sauerstoff O^2	0,19872	0,39744
3) Tellur Te	Telluroxyd TeO^2	1,24800	2,49600
4) Schwefeltellur TeS^2	Tellur Te	0,66716	1,33432
5) Schwefeltellur TeS^2	Telluroxyd TeO^2	0,83262	1,66524

XL. Selen.	**Zeichen Se.**		**Atomen-**
1) Selenichte Säure SeO^2	Selen Se	0,71206	1,42411

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 470,042.						
2,41014	3,21352	4,01690	4,82028	5,62366	6,42704	7,23042
1,44933	1,93244	2,41555	2,89866	3,38177	3,86488	4,34799
2,22018	2,96024	3,70030	4,44036	5,18042	5,92048	6,66054
3,95736	5,27648	6,59560	7,91472	9,23384	10,55296	11,87208
4,59558	6,12744	7,65930	9,19116	10,72302	12,25488	13,78674
gewicht 806,452.						
2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,40126	7,21154
0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,59874	1,78846
3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200
2,00148	2,66864	3,33580	4,00296	4,67012	5,33728	6,00444
2,49786	3,33048	4,16310	4,99572	5,82834	6,66096	7,49358
gewicht 494,582.						
2,13617	2,84823	3,56028	4,27234	4,98440	5,69646	6,40851

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XL. Selen.	Zeichen Se.		Atomen-
2) Selenichte Säure SeO^2	Sauerstoff O^2	0,28794	0,57589
3) Selensäure SeO^3	Selen Se	0,62244	1,24489
4) Selensäure SeO^3	Sauerstoff O^3	0,37756	0,75511
5) Schwefelselen SeS^2	Selen Se	0,55143	1,10286
6) Schwefelselen SeS^2	Selenichte Säure SeO^2	0,77442	1,54884
7) Selen Se	Selenichte Säure SeO^2	1,40438	2,80876
8) Selen Se	Selensäure SeO^3	1,60657	3,21314
9) Selensaure Baryterde $BaO + SeO^3$	Selensäure SeO^3	0,45367	0,90734

XLI. Schwefel.	Zeichen S.		Atomen-
1) Unterschweflicht. Säure SO^2	Schwefel S	0,66796	1,33591
2) Unterschwefl. Säure SO^2	Sauerstoff O^2	0,33204	0,66409
3) Schweflichte Säure SO^2	Schwefel S	0,50145	1,00290
4) Schweflichte Säure SO^2	Sauerstoff O^2	0,49855	0,99710

gewicht 494,582.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,86383	1,15177	1,43972	1,72766	2,01560	2,30354	2,59149
1,86733	2,48977	3,11221	3,73466	4,35710	4,97954	5,60199
1,13267	1,51023	1,88779	2,26534	2,64290	3,02046	3,39801
1,65429	2,20572	2,75715	3,30858	3,86001	4,41144	4,96287
2,32326	3,09768	3,87210	4,64652	5,42094	6,19536	6,96978
4,21314	5,61752	7,02190	8,42628	9,83066	11,23504	12,63942
4,81971	6,42628	8,03285	9,63942	11,24599	12,85256	14,45913
1,36101	1,81468	2,26835	2,72202	3,17569	3,62936	4,08303

gewicht 201,165.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,00387	2,67182	3,33978	4,00774	4,67569	5,34365	6,01160
0,99613	1,32818	1,66022	1,99226	2,32431	2,65635	2,98840
1,50436	2,00581	2,50726	3,00871	3,51016	4,01162	4,51307
1,49564	1,99419	2,49274	2,99129	3,48984	3,98838	4,48693

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**		**Atomen-**
5) Unterschwefelsäure SO^5	Schwefel S	0,44588	0,89176
6) Unterschwefelsäure SO^5	Sauerstoff O^5	0,55412	1,10824
7) Schwefelsäure SO^3	Schwefel S	0,40139	0,80279
8) Schwefelsäure SO^3	Sauerstoff O^3	0,59861	1,19721
9) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Schwefel S	0,13797	0,27594
10) Schwefels. Baryterde $2(BaO + SO^3)$	Unterschweflichte Säure SO^2	0,20655	0,41310
11) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Unterschweflichte Säure SO^2	0,41310	0,82620
12) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Schweflichte Säure SO^2	0,27514	0,55028
13) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Unterschwefelsäure $\frac{1}{2}SO^5$	0,30943	0,61886
14) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,34372	0,68744
15) Schwefels. Kalkerde $CaO + SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,58468	1,16936
16) Schwefels. Bleioxyd $PbO + SO^3$	Schwefel S	0,10612	0,21224
17) Schwefels. Bleioxyd $PbO + SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,26437	0,52874

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
1,33764	1,78352	2,22939	2,67527	3,12115	3,56703	4,01291
1,66236	2,21648	2,77061	3,32473	3,87885	4,43297	4,98709
1,20418	1,60558	2,00697	2,40837	2,80976	3,21116	3,61255
1,79582	2,39442	2,99303	3,59163	4,19024	4,78884	5,38745
0,41391	0,55188	0,68985	0,82782	0,96579	1,10376	1,24173
0,61965	0,82620	1,03275	1,23930	1,44585	1,65240	1,85895
1,23930	1,65240	2,06550	2,47860	2,89170	3,30480	3,71790
0,82542	1,10056	1,37570	1,65084	1,92598	2,20112	2,47626
0,92829	1,23772	1,54715	1,85658	2,16601	2,47544	2,78487
1,03116	1,37488	1,71860	2,06232	2,40604	2,74976	3,09348
1,75404	2,33872	2,92340	3,50808	4,09276	4,67744	5,26212
0,31836	0,42448	0,53060	0,63672	0,74284	0,84896	0,95508
0,79311	1,05748	1,32185	1,58622	1,85059	2,11496	2,37933

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**		**Atomen-**
18) Schwefelsilber AgS	Unterschwefl. Säure SO^2	0,38791	0,77582
19) Erstes Schwefelkalium KS	Schwefel S	0,29109	0,58218
20) Zweites Schwefelkal. KS^2	Schwefel S^2	0,45092	0,90184
21) Drittes Schwefelkal KS^3	Schwefel S^3	0,55194	1,10388
22) Viertes Schwefelkal. K^2S^7	Schwefel S^7	0,58968	1,17936
23) Fünftes Schwefelkal. KS^4	Schwefel S^4	0,62156	1,24312
24) Sechstes Schwefelkal. K^2S^9	Schwefel S^9	0,64885	1,29770
25) Siebentes Schwefelk. KS^5	Schwefel S^5	0,67246	1,34492
26) Erst. Schwefelnatrium NaS	Schwefel S	0,40882	0,81764
27) Zweites Schwefelnat. NaS^2	Schwefel S^2	0,58037	1,16074
28) Schwefellithium LS	Schwefel S	0,71213	1,42426
29) Schwefelbaryum BaS	Schwefel S	0,19013	0,38026
30) Schwefelstrontium SrS	Schwefel S	0,26878	0,53756

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
1,16373	1,55164	1,93955	2,32746	2,71537	3,10328	3,49119
0,87327	1,16436	1,45545	1,74654	2,03763	2,32872	2,61981
1,35276	1,80368	2,25460	2,70552	3,15644	3,60736	4,05828
1,65582	2,20776	2,75970	3,31164	3,86358	4,41552	4,96746
1,76904	2,35872	2,94840	3,53808	4,12776	4,71744	5,30712
1,86468	2,48624	3,10780	3,72936	4,35092	4,97248	5,59404
1,94655	2,59540	3,24425	3,89310	4,54195	5,19080	5,83965
2,01738	2,68984	3,36230	4,03476	4,70722	5,37968	6,05214
1,22646	1,63528	2,04410	2,45292	2,86174	3,27056	3,67938
1,74111	2,32148	2,90185	3,48222	4,06259	4,64296	5,22333
2,13639	2,84852	3,56065	4,27278	4,98491	5,69704	6,40917
0,57039	0,76052	0,95065	1,14078	1,33091	1,52104	1,71117
0,80634	1,07512	1,34390	1,61268	1,88146	2,15024	2,41902

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**		**Atomen-**
31) Schwefelcalcium	Schwefel	0,44001	0,88002
CaS	S		
32) Schwefelmagnesium	Schwefel	0,55954	1,11908
MgS	S		
33) Schwefelaluminium	Schwefel	0,63806	1,27612
AlS^3	S^3		
34) Schwefelberyllium	Schwefel	0,47652	0,95304
BeS^3	S^3		
35) Schwefelthorium	Schwefel	0,21263	0,42526
ThS	S		
36) Schwefelyttrium	Schwefel	0,33360	0,66720
YS	S		
37) Erst. Schwefelcerium	Schwefel	0,41178	0,82356
CeS	S		
38) Zweit. Schwefelcer.	Schwefel	0,51221	1,02442
CeS^3	S^3		
39) Schwefelzirconium	Schwefel	0,41794	0,83588
ZrS^3	S^3		
40) Schwefelmangan	Schwefel	0,36772	0,73544
MnS	S		
41) Erstes Schwefeleisen	Schwefel	0,06901	0,13802
Fe^8S	S		
42) Zweit. Schwefeleisen	Schwefel	0,22870	0,45740
Fe^2S	S		
43) Dritt. Schwefeleisen	Schwefel	0,37227	0,74454
FeS	S		

3.	4.	5.	6	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
1,32003	1,76004	2,20005	2,64006	3,08007	3,52008	3,96009
1,67862	2,23816	2,79770	3,35724	3,91678	4,47632	5,03586
1,91418	2,55224	3,19030	3,82836	4,46642	5,10448	5,74254
1,42956	1,90608	2,38260	2,85912	3,33564	3,81216	4,28868
0,63789	0,85052	1,06315	1,27578	1,48841	1,70104	1,91367
1,00080	1,33440	1,66800	2,00160	2,33520	2,66880	3,00240
1,23534	1,64712	2,05890	2,47068	2,88246	3,29424	3,70602
1,53663	2,04884	2,56105	3,07326	3,58547	4,09768	4,60989
1,25382	1,67176	2,08970	2,50764	2,92558	3,34352	3,76146
1,10316	1,47088	1,83860	2,20632	2,57404	2,94176	3,30948
0,20703	0,27604	0,34505	0,41406	0,48307	0,55208	0,62109
0,68610	0,91408	1,14350	1,37220	1,60090	1,82960	2,05830
1,11681	1,48908	1,86135	2,23362	2,60589	2,97816	3,35043

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**		**Atomen-**
44) Viert. Schwefeleisen FeS^3	Schwefel S^3	0,47077	0,94154
45) Fünftes Schwefeleisen (Schwefelkies) FeS^2	Schwefel S^2	0,54256	1,08512
46) Schwefelzink ZnS	Schwefel S	0,33284	0,66568
47) Erst. Schwefelkobalt CoS	Schwefel S	0,35282	0,70564
48) Zweit. Schwefelkob. CoS^3	Schwefel S^3	0,44987	0,89974
49) Drittes Schwefelkob. CoS^2	Schwefel S^2	0,52161	1,04322
50) Erst. Schwefelnickel NiS	Schwefel S	0,21389	0,42778
51) Zweit. Schwefelnickel NiS	Schwefel S	0,35240	0,70480
52) Schwefelcadmium CdS	Schwefel S	0,22403	0,44806
53) Erstes Schwefelblei Pb^4S	Schwefel S	0,03740	0,07480
54) Zweit. Schwefelblei Pb^2S	Schwefel S	0,07210	0,14420
55) Drittes Schwefelblei PbS	Schwefel S	0,13450	0,26900
56) Schwefelwismuth BiS^3	Schwefel S^3	0,18488	0,36976

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
1,41231	1,88308	2,35385	2,82462	3,29539	3,76616	4,23693
1,62768	2,17024	2,71280	3,25536	3,79792	4,34048	4,88304
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,05846	1,41128	1,76410	2,11692	2,46974	2,82256	3,17538
1,34961	1,79948	2,24935	2,69922	3,14909	3,59896	4,04883
1,56483	2,08644	2,60805	3,12966	3,65127	4,17288	4,69449
0,64167	0,85556	1,06945	1,28334	1,49723	1,71112	1,92501
1,05720	1,40960	1,76200	2,11440	2,46680	2,81920	3,17160
0,67209	0,89612	1,12015	1,34418	1,56821	1,79224	2,01627
0,11220	0,14960	0,18700	0,22440	0,26180	0,29920	0,33660
0,21630	0,28840	0,36050	0,43260	0,50470	0,57680	0,64890
0,40350	0,53800	0,67250	0,80700	0,94150	1,07600	1,21050
0,55464	0,73952	0,92440	1,10928	1,29416	1,47904	1,66392

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**		**Atomen-**
57) Schwefeluran	Schwefel	0,06907	0,13814
US	S		
58) Erst. Schwefelkupfer	Schwefel	0,20267	0,40534
€uS	S		
59) Zweit. Schwefelkupf.	Schwefel	0,33704	0,67408
CuS	S		
60) Schwefelsilber	Schwefel	0,12955	0,25910
AgS	S		
61) Erstes Schwefel-quecksilber	Schwefel	0,07361	0,14722
ĦS	S		
62) Zw. Schwefelquecks.	Schwefel	0,13713	0,27426
HS	S		
63) Schwefelrhodium	Schwefel	0,23595	0,47190
RS(?)	S		
64) Schwefelpalladium	Schwefel	0,23202	0,46404
PdS	S		
65) Schwefeliridium	Schwefel	0,14024	0,28048
JrS	S		
66) Schwefelosmium	Schwefel	0,24435	0,48870
OS^2 (?)	S^2		
67) Erstes Schwefelplatin	Schwefel	0,14024	0,28048
PtS	S		
68) Zweit. Schwefelplatin	Schwefel	0,24598	0,49196
PtS^2	S^2		
69) Schwefelgold	Schwefel	0,19534	0,39068
AuS^3	S^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
0,20721	0,27628	0,34535	0,41442	0,48349	0,55256	0,62163
0,60801	0,81068	1,01335	1,21602	1,41869	1,62136	1,82403
1,01112	1,34816	1,68520	2,02224	2,35928	2,69632	3,03336
0,38865	0,51820	0,64775	0,77730	0,90685	1,03640	1,16595
0,22083	0,29444	0,36805	0,44166	0,51527	0,58888	0,66249
0,41139	0,54852	0,68565	0,82278	0,95991	1,09704	1,23417
0,70784	0,94380	1,17975	1,41570	1,65165	1,88760	2,12355
0,69606	0,92808	1,16010	1,39212	1,62414	1,85616	2,08818
0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73305	0,97740	1,22175	1,46610	1,71045	1,95480	2,19915
0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73794	0,98392	1,22990	1,47588	1,72186	1,96784	2,21382
0,58602	0,78136	0,97670	1,17204	1,36738	1,56272	1,75806

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	Zeichen S.		Atomen-
70) Erstes Schwefelzinn	Schwefel	0,21481	0,42962
SnS	S		
71) Zweites Schwefelzinn	Schwefel	0,29097	0,58194
SnS^3	S^3		
72) Drittes Schwefelzinn	Schwefel	0,35366	0,70732
SnS^2	S^2		
73) Schwefeltitan	Schwefel	0,56986	1,13972
TiS^2	S^2		
74) Erst. Schwefelantimon	Schwefel	0,27229	0,54458
SbS^3	S^3		
75) Zweit. Schwefelantim.	Schwefel	0,33284	0,66568
SbS^4	S^4		
76) Dritt. Schwefelantim.	Schwefel	0,38409	0,76818
SbS^5	S^5		
77) Erstes Schwefelwolf- ram	Schwefel S^2	0,25375	0,50750
WS^2			
78) Zweit. Schwefelwolfr.	Schwefel	0,33777	0,67554
WS^3	S^3		
79) Erstes Schwefelmo- lybdän	Schwefel S^2	0,40199	0,80398
MoS^2			
80) Zweit. Schwefelmol.	Schwefel	0,50207	1,00414
MoS^3	S^3		
81) Drittes Schwefelmol.	Schwefel	0,57345	1,14690
MoS^4	S^4		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
0,64443	0,85924	1,07405	1,28886	1,50367	1,71848	1,93329
0,87291	1,16388	1,45485	1,74582	2,03679	2,32776	2,61873
1,06098	1,41464	1,76830	2,12196	2,47562	2,82928	3,18294
1,70958	2,27944	2,84930	3,41916	3,98902	4,55888	5,12874
0,81687	1,08916	1,36145	1,63374	1,90603	2,17832	2,45061
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,15227	1,53636	1,92045	2,30454	2,68863	3,07272	3,45681
0,76125	1,01500	1,26875	1,52250	1,77625	2,03000	2,28375
1,01331	1,35108	1,68885	2,02662	2,36439	2,70216	3,03993
1,20597	1,60796	2,00995	2,41194	2,81393	3,21592	3,61791
1,50621	2,00828	2,51035	3,01242	3,51449	4,01656	4,51863
1,72035	2,29380	2,86725	3,44070	4,01415	4,58760	5,16105

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	Zeichen S.	Atomen-	
82) Schwefelchrom CrS^3	Schwefel S^3	0,46169	0,92338
83) Erst. Schwefelarsenik As^6S	Schwefel S	0,03444	0,06888
84) Zw. Schwefelarsenik AsS^2	Schwefel S^2	0,29971	0,59942
85) Drit. Schwefelarsenik AsS^3	Schwefel S^3	0,39697	0,78194
86) Viert. Schwefelarsenik AsS^5	Schwefel S^5	0,51689	1,03378
87) Fünft. Schwefelarsen. AsS^{18}	Schwefel S^{18}	0,79389	1,58778
88) Schwefeltellur TeS^2	Schwefel S^2	0,33284	0,66568
89) Schwefelselen SeS^2	Schwefel S^2	0,44857	0,89714
90) Schwefelkiesel SiS^3	Schwefel S^3	0,68503	1,37006
91) Schwefeltantal TaS^2	Schwefel S^2	0,25856	0,51712
92) Schwefelkohle CS^2	Schwefel S^2	0,84035	1,68070
93) Schwefelbor BS^2 (?)	Schwefel S^2	0,74739	1,49478
94) Schwefelwasserstoff HS	Schwefel S	0,94159	1,88318

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 201,165.						
1,38507	1,84676	2,30845	2,77014	3,23183	3,69352	4,15521
0,10332	0,13776	0,17220	0,20664	0,24108	0,27552	0,30996
0,89913	1,19884	1,49855	1,79826	2,09797	2,39768	2,69739
1,17291	1,56388	1,95485	2,34582	2,73679	3,12776	3,51873
1,55067	2,06756	2,58445	3,10134	3,61823	4,13512	4,65201
2,38167	3,17556	3,96945	4,76334	5,55723	6,35112	7,14501
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,34571	1,79428	2,24285	2,69142	3,13999	3,58856	4,03713
2,05509	2,74012	3,42515	4,11018	4,79521	5,48024	6,16527
0,77568	1,03424	1,29280	1,55136	1,80992	2,06848	2,32704
2,52105	3,36140	4,20175	5,04210	5,88245	6,72280	7,56315
2,24217	2,98956	3,73695	4,48434	5,23173	5,97912	6,72651
2,82477	3,76636	4,70795	5,64954	6,59113	7,53272	8,47431

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLI. Schwefel.	**Zeichen S.**	**Atomen-**	
95) Erst. Schwefelvanadin VS^2	Schwefel S^2	0,31977	0,63954
96) Zweit. Schwefelvan. VS^3	Schwefel S^3	041354	0,82708

Bemer-

Die 10te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man aus einer gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde die Menge der unterschweflichten Säure in einem unterschweflichtsaurem Salze berechnen kann, wenn in demselben durch rauchende Salpetersäure oder durch Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali die unterschweflichte Säure vollständig in Schwefelsäure verwandelt worden ist (pag. 313 u. 314.). — Die 11te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man die unterschweflichte Säure in einem unterschweflichtsaurem Salze aus einer gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde berechnen kann, wenn die Auflösung desselben durch eine Silber-

XLII. Phosphor.	**Zeichen Ph.**	**Atomen-**	
1) Unterphosphorichte Säure PO	Phosphor P	0,79688	1,59375
2) Unterphosphorichte Säure PO	Sauerstoff O	0,20312	0,40625
3) Phosphorichte Säure PO^3	Phosphor P	0,56667	1,13334
4) Phosphorichte Säure PO^3	Sauerstoff O^3	0,43333	0,86666

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 201,165.

0,95931	1,27908	1,59885	1,91862	2,23839	2,55816	2,87793
1,24062	1,65416	2,06770	2,48124	2,89478	3,30832	3,72186

kungen.

oxydauflösung zersetzt, und dadurch die Hälfte des Schwefels der Säure in Schwefelsäure verwandelt worden ist, welche durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. — Durch die 18te Reihe der Tafel erfährt man die Menge der unterschweflichten Säure in einem unterschweflichtsaurem Salze aus einer gefundenen Menge von Schwefelsilber, wenn die Auflösung desselben durch eine Silberoxydauflösung zersetzt worden ist. — Die 53ste und 54ste Reihe der Tafel enthält die Schwefelmengen in neu entdeckten Verbindungen des Schwefels mit dem Blei (Poggendorff's Annalen, T. XVII. pag. 268.).

gewicht 196,155.

2,39063	3,18750	3,98438	4,78126	5,57813	6,37501	7,17188
0,60937	0,81250	1,01562	1,21874	1,42187	1,62499	1,82812
1,70000	2,26667	2,83334	3,40001	3,96668	4,53334	5,10001
1,30000	1,73333	2,16666	2,59999	3,03332	3,46666	3,89999

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLII. Phosphor.	Zeichen Ph.		Atomen-
5) Phosphorsäure ⱣO^5	Phosphor Ᵽ	0,43966	0,87931
6) Phosphorsäure ⱣO^5	Sauerstoff O^5	0,56034	1,12069
7) Phosphorsäure ⱣO^5	Unterphosphorichte Säure ᵽO	0,55173	1,10346
8) Phosphorsäure ⱣO^5	Phosphorichte Säure ⱣO^3	0,77586	1,55172
9) Phosphors. Baryterde 2 BaO + ⱣO^5	Phosphorsäure ⱣO^5	0,31799	0,63598
10) Phosphors. Kalkerde 2 CaO + ⱣO^5	Phosphorsäure ⱣO^5	0,55618	1,11236
11) Phosphors. Bleioxyd 2 PbO + ⱣO^5	Phosphorsäure ⱣO^5	0,24239	0,48478
12) Quecksilberchlorür 8 Hg Cl	Unterphosphorichte Säure ᵽO	0,04138	0,08276
13) Quecksilberchlorür 4 Hg Cl	Phosphorichte Säure ⱣO^3	0,11638	0,23276

Bemer-

Nach der 12ten Reihe dieser Tafel kann man die Menge der unterphosphorichten Säure aus einer gewogenen Menge von Quecksilberchlorür berechnen, welches erstere aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid gefällt hat (pag. 345.). —

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 196,155.						
1,31897	1,75863	2,19828	2,63794	3,07760	3,51726	3,95691
1,68103	2,24137	2,80172	3,36206	3,92240	4,48274	5,04309
1,65519	2,20692	2,75865	3,31038	3,86211	4,41384	4,96557
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
0,95397	1,27196	1,58995	1,90794	2,22593	2,54392	2,86191
1,66854	2,22472	2,78090	3,33708	3,89326	4,44944	5,00562
0,72717	0,96956	1,21195	1,45434	1,69673	1,93912	2,18151
0,12414	0,16552	0,20690	0,24828	0,28966	0,33104	0,37242
0,34914	0,46552	0,58190	0,69828	0,81466	0,93104	1,04742

kungen.

Durch die 13te Reihe erfährt man auf eine ähnliche Weise die Menge von phosphorichter Säure aus einer gefundenen Menge von Quecksilberchlorür.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLIII. Kiesel.	**Zeichen Si.**		**Atomen-**
1) Kieselsäure SiO^3	Kiesel Si	0,48050	0,96100
2) Kieselsäure SiO^3	Sauerstoff O^3	0,51950	1,03900
XLIV. Tantal.	**Zeichen Ta.**		**Atomen-**
1) Tantaloxyd TaO	Tantal Ta	0,92024	1,84047
2) Tantaloxyd TaO	Sauerstoff O	0,07976	0,15953
3) Tantalsäure ŦaO³	Tantal Ŧa	0,88494	1,76989
4) Tantalsäure O^3	Sauerstoff O^3	0,11506	0,23011
XLV. Kohle.	**Zeichen C.**		**Atomen-**
1) Kohlenoxyd CO	Kohle C	0,43323	0,86645
2) Kohlenoxyd CO	Sauerstoff O	0,56677	1,13355
3) Oxalsäure ЄO³	Kohle Є	0,33757	0,67514
4) Oxalsäure ЄO³	Sauerstoff O^3	0,66243	1,32486
5) Kohlensäure CO^2	Kohle C	0,27651	0,55302

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 277,478.						
1,44150	1,92200	2,40250	2,88300	3,36350	3,84400	4,32500
1,55850	2,07800	2,59750	3,11700	3,63650	4,15600	4,67500
gewicht 1153,715.						
2,76071	3,68095	4,60118	5,52142	6,44166	7,36190	8,28213
0,23929	0,31905	0,39882	0,47858	0,55834	0,63810	0,71787
2,65483	3,53978	4,42472	5,30966	6,19461	7,07955	7,96450
0,34517	0,46022	0,57528	0,69034	0,80539	0,92045	1,03550
gewicht 76,437.						
1,29968	1,73290	2,16613	2,59936	3,03258	3,46581	3,89903
1,70032	2,26710	2,83387	3,40064	3,96742	4,53419	5,10097
1,01271	1,35028	1,68785	2,02542	2,36299	2,70056	3,03813
1,98729	2,64972	3,31215	3,97458	4,63701	5,29944	5,96187
0,82952	1,10603	1,38254	1,65905	1,93556	2,21206	2,48857

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLV. Kohle.	**Zeichen C.**		**Atomen-**
6) Kohlensäure CO^2	Sauerstoff O^2	0,72349	1,44698
7) Kohlensäure CO^2	Kohlenoxyd CO	0,63825	1,27650
8) Kohlensäure CO^2	Oxalsäure $\frac{1}{2}CO^3$	0,81913	1,63826
9) Kohlensaure Kalkerde $CaO+CO^2$	Oxalsäure $\frac{1}{2}CO^3$	0,35803	0,71606
10) Kohlens. Kalkerde $CaO+CO^2$	Kohlensäure CO^2	0,43708	0,87416
11) Kohlens. Baryterde $BaO+CO^2$	Kohlensäure CO^2	0,22414	0,44828

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVI. Bor.	**Zeichen B.**		**Atomen-**
1) Borsäure BO^6	Bor B	0,31190	0,62380
2) Borsäure BO^6	Sauerstoff O^6	0,68810	1,37620

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVII. Fluor.	**Zeichen F.**		**Atomen-**
1) Fluorbor BF^6	Fluor F^6	0,83761	1,67522
2) Fluorkiesel SiF^3	Fluor F^3	0,71653	1,43306
3) Sauerstoff O	Fluor F	2,33800	4,67600

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 76,437.						
2,17048	2,89397	3,61746	4,34095	5,06444	5,78794	6,51143
1,91475	2,55300	3,19125	3,82950	4,46775	5,10600	5,74425
2,45739	3,27652	4,09565	4,91478	5,73391	6,55304	7,37217
1,07409	1,43212	1,79015	2,14818	2,50621	2,86424	3,22227
1,31124	1,74832	2,18540	2,62248	3,05956	3,49664	3,93372
0,67242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,01726
gewicht 135,983.						
0,93570	1,24760	1,55950	1,87140	2,18330	2,49520	2,80710
2,06430	2,75240	3,44050	4,12860	4,81670	5,50480	6,19290
gewicht 116,900.						
2,51283	3,35044	4,18805	5,02566	5,86327	6,70088	7,53849
2,14959	2,86612	3,58265	4,29918	5,01571	5,73224	6,44877
7,01400	9,35200	11,69000	14,02800	16,36600	18,70400	21,04200

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVII. Fluor.	**Zeichen F.**		**Atomen-**
4) Fluorwasserstoff $\bar{H}\bar{F}$	Fluor $\bar{F}$	0,94933	1,89866
5) Wasser $\bar{H}O$	Fluorwasserstoff $\bar{H}\bar{F}$	2,18954	4,37908
6) Fluorcalcium $Ca\bar{F}$	Fluor $\bar{F}$	0,47732	0,95464
7) Fluorcalcium $Ca\bar{F}$	Fluorwasserstoff $\bar{H}\bar{F}$	0,50280	1,00560
8) Kieselfluornatrium $Na\bar{F} + Si\bar{F}^3$	Fluorkiesel $Si\bar{F}^3$	0,65103	1,30206
9) Fluornatrium $Na\bar{F}$	Fluor $\bar{F}$	0,44559	0,89118
XLVIII. Chlor.	**Zeichen Cl.**		**Atomen-**
1) Chloroxyd $\bar{Cl}O$	Chlor $\bar{Cl}$	0,81572	1,63144
2) Chloroxyd $\bar{Cl}O$	Sauerstoff O	0,18428	0,36856
3) Chlorichte Säure $\bar{Cl}O^3$	Chlor $\bar{Cl}$	0,59604	1,19208
4) Chlorichte Säure $\bar{Cl}O^3$	Sauerstoff O^3	0,40396	0,80792
5) Chlorsäure $\bar{Cl}O^5$	Chlor $\bar{Cl}$	0,46958	0,93916
6) Chlorsäure $\bar{Cl}O^5$	Sauerstoff O^5	0,53042	1,06084

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 116,900.

2,84799	3,79732	4,74665	5,69598	6,64531	7,59464	8,54397
6,56862	8,75816	10,94770	13,13724	15,32678	17,51632	19,70586
1,43196	1,91928	2,38660	2,86392	3,34124	3,81856	4,29588
1,50840	2,01120	2,51400	3,01680	3,51960	4,02240	4,52520
1,95309	2,60412	3,25515	3,90618	4,55721	5,20824	5,85927
1,33677	1,78236	2,22795	2,67354	3,11913	3,56472	4,01031

gewicht 221,325.

2,44716	3,26288	4,07859	4,89431	5,71003	6,52575	7,34147
0,55284	0,73712	0,92141	1,10569	1,28997	1,47425	1,65853
1,78812	2,38416	2,98020	3,57625	4,17229	4,76833	5,36437
1,21188	1,61584	2,01980	2,42375	2,82771	3,23167	3,63563
1,40874	1,87832	2,34790	2,81749	3,28707	3,75665	4,22623
1,59126	2,12168	2,65210	3,18251	3,71293	4,24335	4,77377

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	Zeichen Cl.		Atomen-
7) Ueberchlorsäure ClO^7	Chlor Cl	0,38739	0,77478
8) Ueberchlorsäure ClO^7	Sauerstoff O^7	0,61261	1,22522
9) Sauerstoff O	Chlor Cl	4,42650	8,85300
10) Chlor Cl	Sauerstoff O	0,22591	0,45182
11) Chlorkalium KCl^2	Chlor Cl^2	0,47466	0,94932
12) Chlornatrium $NaCl^2$	Chlor Cl^2	0,60344	1,20688
13) Chlorlithium LCl^2	Chlor Cl^2	0,84480	1,68960
14) Chlorbaryum $BaCl^2$	Chlor Cl^2	0,34062	0,68124
15) Chlorstrontium $SrCl^2$	Chlor Cl^2	0,44715	0,89430
16) Chlorcalcium $CaCl^2$	Chlor Cl^2	0,63356	1,26712
17) Chlormagnesium $MgCl^2$	Chlor Cl^2	0,73652	1,47304
18) Chloraluminium $AlCl^3$	Chlor Cl^3	0,79504	1,59008
19) Chlorberyllium $BeCl^3$	Chlor Cl^3	0,66701	1,33402

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
1,16217	1,54956	1,93694	2,32433	2,71172	3,09911	3,48650
1,83783	2,45044	3,06306	3,67567	4,28828	4,90089	5,51350
13,27950	17,70600	23,13250	26,55900	30,98550	35,41200	39,83850
0,67773	0,90364	1,12955	1,35546	1,58137	1,80728	2,03319
1,42398	1,89864	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
1,81032	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
2,53440	3,37920	4,22400	5,06880	5,91360	6,75840	7,60320
1,02168	1,36248	1,70310	2,04372	2,38434	2,72496	3,06558
1,34145	1,78860	2,23575	2,68290	3,13005	3,57720	4,02435
1,90068	2,53424	3,16780	3,80136	4,43492	5,06848	5,70204
2,20956	2,94608	3,68260	4,41912	5,15564	5,89216	6,62868
2,38512	3,18016	3,97520	4,77024	5,56528	6,36032	7,15536
2,00103	2,66804	3,33505	4,00206	4,66907	5,33608	6,00309

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	**Zeichen Cl.**		**Atomen-**
20) Chlorthorium	Chlor	0,37274	0,74548
$ThCl^2$	Cl^2		
21) Chloryttrium	Chlor	0,52416	1,04832
YCl^2	Cl^2		
22) Ceriumchlorür	Chlor	0,43509	0,87018
$CeCl^2$	Cl^2		
23) Ceriumchlorid	Chlor	0,53603	1,07206
$\overline{Ce}\,\overline{Cl}^3$	$\overline{Cl}^3$		
24) Chlorzirconium	Chlor	0,61240	1,22480
$\overline{Zr}\,\overline{Cl}^3$	$\overline{Cl}^3$		
25) Manganchlorür	Chlor	0,56135	1,12270
$MnCl^2$	Cl^2		
26) Manganchlorid	Chlor	0,65748	1,31496
$MnCl^3$	Cl^3		
27) Mangansuperchlorid	Chlor	0,79335	1,58670
$MnCl^6$	Cl^6		
28) Chlorzink	Chlor	0,52330	1,04660
$ZnCl^2$	Cl^2		
29) Chlorkobalt	Chlor	0,54538	1,09076
$CoCl^2$	Cl^2		
30) Chlornickel	Chlor	0,54492	1,08984
$NiCl^2$	Cl^2		
31) Chlorcadmium	Chlor	0,38849	0,77698
$CdCl^2$	Cl^2		
32) Chlorblei	Chlor	0,25481	0,50962
$PbCl^2$	Cl^2		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
1,11822	1,49096	1,86370	2,23644	2,60918	2,98192	3,35466
1,57248	2,09664	2,62080	3,14496	3,66912	4,19328	4,71744
1,30527	1,74036	2,17545	2,61054	3,04563	3,48072	3,91581
1,60809	2,14412	2,68015	3,21618	3,75221	4,28824	4,82427
1,83720	2,44960	3,06200	3,67440	4,28680	4,89920	5,51160
1,68405	2,24540	2,80675	3,36810	3,92945	4,49080	5,05215
1,97244	2,62992	3,28740	3,94488	4,60236	5,25984	5,91732
2,38005	3,17340	3,96675	4,76010	5,55345	6,34680	7,14015
1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
1,63614	2,18152	2,72690	3,27228	3,81766	4,36304	4,90842
1,63476	2,17968	2,72460	3,26952	3,81444	4,35936	4,90428
1,16547	1,55396	1,94245	2,33094	2,71943	3,10792	3,49641
0,76443	1,01924	1,27405	1,52886	1,78367	2,03848	2,29329

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	Zeichen Cl.		Atomen-
33) Chlorwismuth $BiCl^3$	Chlor Cl^3	0,33293	0,66586
34) Uranchlorür UCl^2	Chlor Cl^2	0,14035	0,28070
35) Uranchlorid UCl^3	Chlor Cl^3	0,19671	0,39342
36) Kupferchlorür $CuCl$	Chlor Cl	0,35870	0,71740
37) Kupferchlorid $CuCl^2$	Chlor Cl^2	0,52801	1,05602
38) Eisenchlorür $FeCl^2$	Chlor Cl^2	0,56615	1,13230
39) Eisenchlorid $FeCl^3$	Chlor Cl^3	0,66187	1,32374
40) Chlorsilber $AgCl^2$	Chlor Cl^2	0,24670	0,49340
41) Chlorsilber $AgCl^2$	Chlorwasserstoff-säure ClH	0,25366	0,50732
42) Quecksilberchlorür $HgCl$	Chlor Cl	0,14883	0,29766
43) Quecksilberchlorid $HgCl^2$	Chlor Cl^2	0,25909	0,51818
44) Rhodiumchlorür RCl^2	Chlor Cl^2	0,40460	0,80920
45) Rhodiumchlorid RCl^3	Chlor Cl^3	0,50478	1,00956

3.	4.	5.	6	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
0,99879	1,33172	1,66465	1,99758	2,33051	2,66344	2,99637
0,42105	0,56140	0,70175	0,84210	0,98245	1,12280	1,26315
0,59013	0,78684	0,98355	1,18026	1,37697	1,57368	1,77039
1,07610	1,43480	1,79350	2,15220	2,51090	2,86960	3,22830
1,58403	2,11204	2,64005	3,16806	3,69607	4,22408	4,75209
1,69845	2,26460	2,83075	3,39690	3,96305	4,52920	5,09535
1,98561	2,64748	3,30935	3,97122	4,63309	5,29496	5,95683
0,74010	0,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
0,76098	1,01464	1,26830	1,52196	1,77565	2,02928	2,28294
0,44649	0,59532	0,74415	0,89298	1,04181	1,19064	1,33947
0,77727	1,03636	1,29545	1,55454	1,81363	2,07272	2,33181
1,21380	1,61840	2,02300	2,42760	2,83220	3,23680	3,64140
1,51434	2,01912	2,52390	3,02868	3,53346	4,03824	4,54302

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	Zeichen Cl.		Atomen-
46) Palladiumchlorür $Pd\overline{Cl}$	Chlor Cl^2	0,39933	0,79866
47) Palladiumchlorid $Pd\overline{Cl}^2$	Chlor $\overline{Cl}^2$	0,57074	1,14148
48) Iridiumchlorür $JrCl^2$	Chlor Cl^2	0,26413	0,52826
49) Iridiumsesquichlorür $JrCl^3$	Chlor Cl^3	0,34997	0,69994
50) Iridiumchlorid $JrCl^4$	Chlor Cl^4	0,41788	0,83576
51) Iridiumsesquichlorid $JrCl^6$	Chlor Cl^6	0,51849	1,03698
52) Osmiumchlorür $OsCl^2$	Chlor Cl^2	0,26241	0,52482
53) Osmiumsesquichlorür $OsCl^3$	Chlor Cl^3	0,34796	0,69592
54) Osmiumchlorid $OsCl^4$	Chlor Cl^4	0,41573	0,83146
55) Osmiumsesquichlorid $OsCl^6$	Chlor Cl^6	0,51628	1,03256
56) Platinchlorür $Pt\overline{Cl}$	Chlor $\overline{Cl}$	0,26413	0,52826
57) Platinchlorid $Pt\overline{Cl}^2$	Chlor $\overline{Cl}^2$	0,41788	0,83576
58) Goldchlorür $Au\overline{Cl}$	Chlor $\overline{Cl}$	0,15114	0,30228

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
1,19799	1,59732	1,99665	2,39598	2,79531	3,19464	3,59397
1,71222	2,28296	2,85370	3,42444	3,99518	4,56592	5,13666
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,04991	1,39988	1,74985	2,09982	2,44979	2,79976	3,14973
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
1,55547	2,07396	2,59245	3,11094	3,62943	4,14792	4,66641
0,78723	1,04964	1,31205	1,57446	1,83637	2,09928	2,36169
1,04388	1,39184	1,73980	2,08776	2,43572	2,78368	3,13164
1,24719	1,66292	2,07865	2,49438	2,91011	3,32584	3,74157
1,54884	2,06512	2,58140	3,09768	3,61396	4,13024	4,64652
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
0,45342	0,60456	0,75570	0,90684	1,05798	1,20912	1,36026

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	**Zeichen Cl.**		**Atomen-**
59) Goldchlorid $Au\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,34818	0,69636
60) Zinnchlorür $Sn\,Cl^2$	Chlor Cl^2	0,37578	0,75156
61) Zinnchlorid $Sn\,Cl^4$	Chlor Cl^4	0,54628	1,09256
62) Chlortitan $Ti\bar{C}l^2$	Chlor $\bar{C}l^2$	0,74458	1,48916
63) Antimonchlorür $Sb\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,45155	0,90310
64) Antimonchlorid $Sb\bar{C}l^5$	Chlor $\bar{C}l^5$	0,57845	1,15690
65) Wolframchlorür $W\bar{C}l^2$	Chlor $\bar{C}l^2$	0,42799	0,85598
66) Wolframchlorid $W\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,52882	1,05764
67) Molybdänchlorür $Mo\bar{C}l$	Chlor $\bar{C}l$	0,42515	0,85030
68) Molybdänchlorid $Mo\bar{C}l^2$	Chlor $\bar{C}l^2$	0,59664	1,19328
69) Molybdänsuperchlorid $Mo\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,68932	1,37864
70) Chromchlorür $\bar{C}r\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,65365	1,30730
71) Chromchlorid $Cr\bar{C}l^3$	Chlor $\bar{C}l^3$	0,79056	1,58112

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
1,04454	1,39272	1,74090	2,08908	2,43726	2,78544	3,13362
1,12734	1,50312	1,87890	2,25468	2,63046	3,00624	3,38202
1,63884	2,18512	2,73140	3,27768	3,82396	4,37024	4,91652
2,23374	2,97832	3,72290	4,46748	5,21206	5,95664	6,70122
1,35465	1,80620	2,25775	2,70930	3,16085	3,61240	4,06395
1,73535	2,31380	2,89225	3,47070	4,04915	4,62760	5,20605
1,28397	1,71196	2,13995	2,56794	2,99593	3,42392	3,85191
1,58646	2,11528	2,64410	3,17292	3,70174	4,23056	4,75938
1,27545	1,70060	2,12575	2,55090	2,97605	3,40120	3,82635
1,78992	2,38656	2,98320	3,57984	4,17648	4,77312	5,36976
2,06796	2,75728	3,44660	4,13592	4,82524	5,51456	6,20388
1,96095	2,61460	3,26825	3,92190	4,57555	5,22920	5,88285
2,37168	3,16224	3,95280	4,74336	5,53392	6,32448	7,11504

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	Zeichen Cl.		Atomen-
72) Arsenikchlorür $AsCl^3$	Chlor Cl^3	0,58551	1,17102
73) Arsenikchlorid $AsCl^5$	Chlor Cl^5	0,70188	1,40376
74) Tellurchlorür $TeCl^2$	Chlor Cl^2	0,35438	0,70876
75) Tellurchlorid $TeCl^4$	Chlor Cl^4	0,52330	1,04660
76) Selenchlorür $SeCl$	Chlor Cl	0,30915	0,61830
77) Selenchlorid $SeCl^4$	Chlor Cl^4	0,64158	1,28316
78) Chlorschwefel SCl	Chlor Cl	0,52386	1,04772
79) Phosphorchlorür PCl^3	Chlor Cl^3	0,77195	1,54390
80) Phosphorchlorid PCl^5	Chlor Cl^5	0,84943	1,69886
81) Chlorkiesel $SiCl^3$	Chlor Cl^3	0,82716	1,65432
82) Chlortantal $TaCl^3$	Chlor Cl^3	0,36529	0,73058
83) Erste Chlorkohle CCl	Chlor Cl	0,74330	1,48660
84) Zweite Chlorkohle CCl^2	Chlor Cl^2	0,85275	1,70550

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
1,75653	2,34204	2,92755	3,51306	4,09857	4,68408	5,26959
2,10564	2,80752	3,50940	4,21128	4,91316	5,61504	6,31692
1,06314	1,41752	1,77190	2,12628	2,48066	2,83504	3,18942
1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
0,92745	1,23660	1,54575	1,85490	2,16405	2,47320	2,78235
1,92474	2,56632	3,20790	3,84948	4,49106	5,13264	5,77422
1,57158	2,09544	2,61930	3,14316	3,66702	4,19088	4,71474
2,31585	3,08780	3,85975	4,63170	5,40365	6,17560	6,94755
2,54829	3,39772	4,24715	5,09658	5,94601	6,79544	7,64487
2,48148	3,30864	4,13580	4,96296	5,79012	6,61728	7,44444
1,09587	1,46116	1,82645	2,19174	2,55703	2,92232	3,28761
2,22990	2,97320	3,71650	4,45980	5,20310	5,94640	6,68970
2,55825	3,41100	4,26375	5,11650	5,96925	6,82200	7,67475

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVIII. Chlor.	**Zeichen Cl.**		**Atomen-**
85) Dritte Chlorkohle	Chlor	0,89676	1,79352
$C Cl^3$	Cl^3		
86) Chlorbor	Chlor	0,90711	1,81422
$B Cl^6$	Cl^6		
87) Chlorbrom	Chlor	0,69188	1,38376
$Br Cl^5$	Cl^5		
88) Chlorjod	Chlor	0,58373	1,16746
$J Cl^5$	Cl^5		
89) Chlorstickstoff	Chlor	0,88237	1,76474
$N Cl^3$	Cl^3		
90) Chlorwasserstoff	Chlor	0,97258	1,94516
$H Cl$	Cl		
XLIX. Brom.	**Zeichen Br.**		**Atomen-**
1) Bromsäure	Brom	0,66177	1,32355
$Br O^5$	Br		
2) Bromsäure	Sauerstoff	0,33823	0,67645
$Br O^5$	O^5		
3) Sauerstoff	Brom	9,78300	19,56600
O	Br		
4) Bromsilber	Brom	0,41989	0,83978
$Ag Br$	Br		
5) Bromsilber	Bromwasserstoff	0,42524	0,85048
$Ag Br$	$H Br$		
6) Bromwasserstoff	Brom	0,98740	1,97480
$H Br$	Br		
7) Brom	Sauerstoff	0,10222	0,20444
B	O		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 221,325.						
2,69028	3,58704	4,48380	5,38056	6,27732	7,17408	8,07084
2,72133	3,62844	4,53555	5,44266	6,34977	7,25688	8,16399
2,07564	2,76752	3,45940	4,15128	4,84316	5,53504	6,22692
1,75119	2,33492	2,91865	3,50238	4,08611	4,66984	5,25357
2,64711	3,52948	4,41185	5,29422	6,17659	7,05896	7,94133
2,91774	3,89032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322
gewicht 489,150.						
1,98532	2,64710	3,30887	3,97064	4,63242	5,29419	5,95597
1,01468	1,35290	1,69113	2,02936	2,36758	2,70581	3,04403
29,34900	39,13200	48,91500	58,69800	68,48100	78,26400	88,04700
1,25967	1,67956	2,09945	2,51934	2,93923	3,35912	3,77901
1,27572	1,70096	2,12620	2,55144	2,97668	3,40192	3,82716
2,96220	3,94960	4,93700	5,92440	5,91180	7,89920	8,88660
0,30666	0,40888	0,51110	0,61332	0,71554	0,81776	0,91998

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
L. Jod.	**Zeichen J.**		**Atomen-**
1) Jodichte Säure JO^2	Jod J	0,88753	1,77506
2) Jodichte Säure JO^2	Sauerstoff O^2	0,11247	0,22494
3) Jodsäure JO^5	Jod J	0,75942	1,51884
4) Jodsäure JO^5	Sauerstoff O^5	0,24058	0,48116
5) Sauerstoff O	Jod J	15,78290	31,56580
6) Jodsilber AgJ	Jod J	0,53868	1,07736
7) Jodsilber AgJ	Jodwasserstoff HJ	0,54294	1,08588
8) Kupferjodür CuJ	Jod J	0,66604	1,33208
9) Kupferjodür CuJ	Jodwasserstoff $\frac{1}{2}HJ$	0,67130	1,34260
10) Jodwasserstoff HJ	Jod J	0,99216	1,98432
11) Jod J	Sauerstoff O	0,06336	0,12672
LI. Stickstoff.	**Zeichen N.**		**Atomen-**
1) Stickstoffoxydul NO	Stickstoff N	0,63904	1,27807

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 789,145.						
2,66260	3,55013	4,43766	5,32519	6,21272	7,10026	7,98779
0,33740	0,44987	0,56234	0,67481	0,78728	0,89974	1,01221
2,27825	3,03767	3,79709	4,55651	5,31593	6,07534	6,83476
0,72175	0,96233	1,20291	1,44349	1,68407	1,92466	2,16524
47,34870	63,13160	78,91450	94,69740	110,48030	126,26320	142,04610
1,61604	2,15472	2,69340	3,23208	3,77076	4,30944	4,84812
1,62882	2,17176	2,71470	3,25764	3,80058	4,34352	4,88646
1,99812	2,66416	3,33020	3,99624	4,66228	5,32832	5,99436
2,01390	2,68520	3,35650	4,02780	4,69910	5,37040	6,04170
2,97648	3,96864	4,96080	5,95296	6,94512	7,93728	8,92944
0,19008	0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024
gewicht 88,518.						
1,91711	2,55614	3,19518	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
LI. Stickstoff.	Zeichen N.	Atomen-	
2) Stickstoffoxydul $\bar{N}O$	Sauerstoff O	0,36096	0,72193
3) Stickstoffoxyd $\bar{N}O^{2}$	Stickstoff $\bar{N}$	0,46955	0,93909
4) Stickstoffoxyd $\bar{N}O^{2}$	Sauerstoff O^{2}	0,53045	1,06091
5) Salpetrichte Säure $\bar{N}O^{3}$	Stickstoff $\bar{N}$	0,37112	0,74223
6) Salpetrichte Säure $\bar{N}O^{3}$	Sauerstoff O^{3}	0,62888	1,25777
7) Salpetersäure $\bar{N}O^{5}$	Stickstoff $\bar{N}$	0,26149	0,52297
8) Salpetersäure $\bar{N}O^{5}$	Sauerstoff O^{5}	0,73851	1,47703
9) Salpetersäure $\bar{N}O^{5}$	Salpetrichte Säure $\bar{N}O^{3}$	0,70459	1,40918
10) Salpeters. Baryterde $BaO + \bar{N}O^{5}$	Salpetersäure $\bar{N}O^{5}$	0,41436	0,82872
11) Salpeters. Baryterde $BaO + \bar{N}O^{5}$	Salpetrichte Säure $\bar{N}O^{3}$	0,29196	0,58392
12) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^{3}$	Salpetersäure $\bar{N}O^{5}$	0,46434	0,92868
13) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^{3}$	Salpetrichte Säure $\bar{N}O^{3}$	0,32718	0,65436
14) Cyan $\bar{N}C$	Stickstoff $\bar{N}$	0,53662	1,07324

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 88,518.						
1,08289	1,44386	1,80482	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
1,40864	1,87819	2,34773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
1,59136	2,12181	2,65227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
1,11335	1,48447	1,85558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005
1,88665	2,51553	3,14442	3,77330	4,40218	5,03106	5,65995
0,78446	1,04595	1,30743	1,56892	1,83041	2,09190	2,35338
2,21554	2,95405	3,69257	4,43108	5,16959	5,90810	6,64662
2,11377	2,81836	3,52295	4,22754	4,93213	5,63672	6,34131
1,24308	1,65744	2,07180	2,48616	2,90052	3,31488	3,72924
0,87588	1,16784	1,45980	1,75176	2,04372	2,33568	2,62764
1,39302	1,85736	2,32170	2,78604	3,25038	3,71472	4,17906
0,98154	1,30872	1,63590	1,96308	2,29026	2,61744	2,94462
1,60986	2,14648	2,68310	3,21972	3,75634	4,29296	4,82958

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
LI. Stickstoff.	**Zeichen N.**		**Atomen-**
15) Cyan NC	Kohle C	0,46338	0,92676
16) Cyansilber AgNC	Cyan NC	0,19620	0,39240
17) Cyansilber AgNC	Cyanwasserstoff-säure NCH	0,20362	0,40724
LII. Wasserstoff.	**Zeichen H.**		**Atomen-**
1) Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,77778
2) Wasser HO	Wasserstoff H	0,11111	0,22222
3) Chlorwasserstoff HCl	Wasserstoff H	0,02742	0,05484
4) Bromwasserstoff HCl	Wasserstoff H	0,01260	0,02520
5) Jodwasserstoff HJ	Wasserstoff H	0,00785	0,01570
6) Fluorwasserstoff HF	Wasserstoff H	0,05067	0,10134
7) Cyanwasserstoff H + NC	Wasserstoff H	0,03645	0,07290
8) Schwefelwasserstoff HS	Wasserstoff H	0,05842	0,11684
9) Selenwasserstoff HSe	Wasserstoff H	0,02461	0,04922

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 88,518.

1,39014	1,85352	2,31690	2,78028	3,24366	3,70704	4,17042
0,58860	0,78480	0,98100	1,17720	1,37340	1,56960	1,76580
0,61086	0,81448	1,01810	1,22172	1,42534	1,62896	1,83258

gewicht 6,2398.

2,66666	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
0,33334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001
0,08226	0,10968	0,13710	0,16452	0,19194	0,21936	0,24678
0,03780	0,05040	0,06300	0,07560	0,08820	0,10080	0,11340
0,02355	0,03140	0,03925	0,04710	0,05495	0,06280	0,07065
0,15201	0,20268	0,25335	0,30402	0,35469	0,40536	0,45603
0,10935	0,14580	0,18225	0,21870	0,25515	0,29160	0,32805
0,17526	0,23368	0,29210	0,35052	0,40894	0,46736	0,52578
0,07383	0,09844	0,12305	0,14766	0,17227	0,19688	0,22194

LII. Wasserstoff. Zeichen H. Atomen-

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
10) Tellurwasserstoff HTe	Wasserstoff H	0,01524	0,03048
11) Ammoniak H^3N	Wasserstoff H^3	0,17456	0,34912
12) Chlorwasserstoff-Ammoniak $NH^3 + HCl$	Ammoniak NH^3	0,32030	0,64060
13) Phosphorwasserstoff H^3P	Wasserstoff H^3	0,08712	0,17424
14) Arsenikwasserstoff H^3As	Wasserstoff H^3	0,03830	0,07660
15) Erst. Kohlenwasserst. H^4C	Wasserstoff H^4	0,24616	0,49232
16) Zw. Kohlenwasserst. H^4C^2	Wasserstoff H^4	0,14036	0,28072

A n-

LIII. Vanadin. Zeichen V. Atomen-

1) Vanadinsuboxyd VO	Vanadin V	0,89538	1,79076
2) Vanadinsuboxyd VO	Sauerstoff O	0,10462	0,20924

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

gewicht 6,2398.

0,04572	0,06096	0,07620	0,09144	0,10668	0,12192	0,13716
0,52368	0,69824	0,87280	1,04736	1,22192	1,39648	1,57104
0,96090	1,28120	1,60150	1,92180	2,24210	2,56240	2,88270
0,26136	0,34848	0,43560	0,52272	0,60984	0,69696	0,78408
0,11490	0,15320	0,19150	0,22980	0,26810	0,30640	0,34470
0,73848	0,98464	1,23080	1,47696	1,72312	1,96948	2,21544
0,42108	0,56144	0,70180	0,84216	0,98252	1,12288	1,26324

h a n g.

gewicht 855,840.

2,68614	3,58152	4,47690	5,37228	6,26766	7,16304	8,05842
0,31386	0,41848	0,52310	0,62772	0,73234	0,83696	0,94158

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
LIII. Vanadin.	**Zeichen V.**		**Atomen-**
3) Vanadinoxyd VO^2	Vanadin V	0,81058	1,62116
4) Vanadinoxyd VO^2	Sauerstoff O^2	0,18942	0,37884
5) Vanadinsäure VO^3	Vanadin V	0,74045	1,48090
6) Vanadinsäure VO^3	Sauerstoff O^3	0,25955	0,51910
7) Vanadinchlorür $V€l^2$	Chlor $€l^2$	0,50846	1,01692
8) Vanadinchlorid $V€l^3$	Chlor $€l^3$	0,60809	1,21618

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gewicht 855,840.						
2,43174	3,24232	4,05290	4,86348	5,67406	6,48464	7,29522
0,56826	0,75768	0,94710	1,13652	1,32594	1,51536	1,70478
2,22135	2,96180	3,70225	4,44270	5,18315	5,92360	6,66405
0,77865	1,03820	1,29775	1,55730	1,81685	2,07640	2,33595
1,52538	2,03384	2,54230	3,05076	3,55922	4,06768	4,57614
1,82427	2,43236	3,04045	3,64854	4,25663	4,86472	5,47281

Tafel

um aus dem Volum der Gasarten das Gewicht derselben zu bestimmen.

Da man gewöhnlich bei chemischen Untersuchungen mit Gasen sich des französischen Maafses bedient, so ist in der beifolgenden Tafel angegeben worden, wie viel 1000, 2000 u. s. w. Cubikcentimeter der verschiedenen Gasarten bei 0° C und bei 0,76 Meter Barometerstand in Grammen wiegen. Die Berechnungen, wenn die Temperatur und der Barometerstand andere sind, geschehen nach den Methoden, welche pag. 535. und pag. 536. angegeben sind.

In der ersten Spalte der Tafel steht der Name der Gasart. In der zweiten Spalte ist bei den zusammengesetzten Gasarten hinzugefügt worden, wie viel Volum von den Bestandtheilen eines solchen Gases zu einem Volum desselben gehören.

Hat man nun bei einem Versuche das Volum einer Gasart in einer bestimmten Menge von Cubikcentimetern quantitativ bestimmt, so kann man nach dieser Tafel das Gewicht der Gasart in Grammen leicht auf eine ähnliche Art finden, wie bei nicht gasförmigen Körpern aus dem Gewichte einer gefundenen Substanz das einer gesuchten aus den vorhergehenden Tafeln berechnet wird.

Aus dem beigefügten Verdichtungsverhältnisse kann man leicht ersehen, wie viel 1 Volum von einem Gase, es sei zusammengesetzt oder einfach, wenn es in der Zusammensetzung verändert wird, Volum von dem Gase giebt, in welches es verwandelt worden ist.

Man sieht z. B. aus der Tafel, dafs 1 Volum von Schwefelwasserstoffgas aus einem halben Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Wasserstoffgas besteht. Nimmt man durch ein Reagenz, z. B. durch ein Metall, den Schwefel hinweg, so bleibt von 1 Volum Schwefelwasserstoffgas 1 Volum Wasserstoffgas zurück. Wenn also aus dem Schwefelwasserstoffgas der Schwe-

fel hinfortgenommen wird, so bleibt das Volum des Gases unverändert.

Aus der Tafel ersieht man, daſs 1 Volum Chlorwasserstoffgas aus einem $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas besteht. Nimmt man das Chlor aus dem Gase hinweg, so bleibt daher die Hälfte vom Volum des Chlorwasserstoffgases an Wasserstoffgas zurück. — Auf gleiche Weise wird man sehen, daſs wenn man aus dem Phosphorwasserstoffgase den Phosphorgehalt hinwegnimmt, anderthalb Volum an Wasserstoffgas von 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas zurückbleiben.

Die Tafel zeigt ferner, daſs das erste Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas) in einem Volum aus einem $\frac{1}{2}$ Volum Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoff besteht. Will man dasselbe durch Verbrennung vermittelst Sauerstoffgas in Wasser und in Kohlensäuregas verwandeln, um aus dem Volum des letztern die Menge der Kohle im Gase zu bestimmen (pag. 555.), so sieht man, daſs, da das Kohlensäuregas aus einem $\frac{1}{2}$ Volum Kohlendampf und 1 Volum Sauerstoffgas, beide zu 1 Volum verdichtet besteht, und 2 Volum Wasserstoff 1 Volum Sauerstoffgas zur Verbrennung bedürfen, zur Verbrennung von 1 Volum Sumpfgas 2 Volum Sauerstoffgas erforderlich sind, und daſs das gebildete Kohlensäuregas ein gleiches Volum hat, wie das zur Untersuchung angewandte Sumpfgas. — Man wird ferner aus der Tafel sehen, daſs das zweite Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas) das dreifache Volum Sauerstoffgas zur Verbrennung erfordert, und dem Volum nach doppelt so viel Kohlensäuregas giebt, als das angewandte Kohlenwasserstoffgas beträgt (pag. 555.).

In der letzten Tafel ist das berechnete specifische Gewicht eines Volums von jedem Gas bemerkt worden, sowohl das Gewicht eines Volums der atmosphärischen Luft, als auch das Gewicht eines Volums Sauerstoffgas, als 1 angenommen.

Die Zahlen in diesen Tafeln sind aus Poggendorff's Annalen, Bd. XVII. pag. 529. und Bd. XXI. pag. 629., entlehnt worden. Am erstern Orte sind auch die Versuche der Chemiker angeführt worden, nach denen die in der Tafel enthaltenen Zahlen berechnet worden sind.

Gewicht der Gasarten in Grammen bei

Name der Gasarten.	Bestandtheile von einem Volum eines zusammengesetzten Gases und Verdichtungsverhältniſs der Bestandtheile.	Cubik- 1000.	2000.
Aetherdampf	2 Vol. CH^2 + 1 Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ verdichtet zu 1 Volum	3,35278	6,70556
Alkoholdampf	1 Vol. CH^2 + 1 Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ verdichtet zu 1 Vol. oder $\frac{1}{2}$ Vol. Aether + $\frac{1}{2}$ Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ ohne Verdichtung	2,07917	4,15834
Ammoniak	$1\frac{1}{2}$ Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. N verdichtet zu 1 Vol.	0,76802	1,53604
Arsenik		6,73269	13,46538
Arsenikwasserstoff	$1\frac{1}{2}$ Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. As verdichtet zu 1 Vol.	3,50042	7,00084
Atmosphärische Luft	Ungefähr $\frac{4}{5}$ Vol. N + $\frac{1}{5}$ Vol. O ohne Verdichtung (keine chem. Verbindung)	1,299075	2,598150
Bor		0,97388	1,94776
Brom		7,00639	14,01278
Bromwasserstoff	$\frac{1}{2}$ Vol. Br + $\frac{1}{2}$ Vol. H ohne Verdichtung	3,54788	7,09576
Chlor		3,17017	6,34034
Chlorwasserstoff	$\frac{1}{2}$ Vol. Cl + $\frac{1}{2}$ Vol. H ohne Verdichtung	1,62977	3,25954
Cyan	1 Vol. C + 1 Vol. N verdichtet zu 1 Vol.	2,36275	4,72550
Cyanwasserstoff	$\frac{1}{2}$ Vol. NC + $\frac{1}{2}$ Vol. H ohne Verdichtung	1,22606	2,45212
Fluor		1,67443	3,34886

0° C und 0,76 Meter Barometerstand.

Centimeter.

3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
10,05834	13,41112	16,76390	20,11668	23,46946	26,82224	30,17502
6,23751	8,31668	10,39585	12,47502	14,55419	16,63336	18,71253
2,30406	3,07208	3,84010	4,60812	5,37614	6,14416	6,91218
20,19807	26,93076	33,66345	40,39614	47,12883	53,86152	60,59421
10,50126	14,00168	17,50210	21,00252	24,50294	28,00336	31,50378
3,897225	5,196300	6,495375	7,794450	9,093525	10,392600	11,691675
2,92164	3,89552	4,86940	5,84328	6,81716	7,79104	8,76492
21,01917	28,02556	35,03195	42,03834	49,04473	56,05112	63,05751
10,64364	14,19152	17,73940	21,28728	24,83516	28,38304	31,93092
9,51051	12,68068	15,85085	19,02102	22,19119	25,36136	28,53153
4,88931	6,51908	8,14885	9,77862	11,40839	13,03816	14,66793
7,08825	9,45100	11,81375	14,17650	16,53925	18,90200	21,26475
3,67818	4,90424	6,13030	7,35636	8,58242	9,80848	11,03454
5,02329	6,69772	8,37215	10,04658	11,72101	13,39544	15,06987

Name der Gasarten.	Bestandtheile von einem Volum eines zusammengesetzten Gases und Verdichtungsverhältniſs der Bestandtheile.	Kubik- 1000.	2000.
Fluorwasserstoff	½ Vol. F + ½ Vol. H ohne Verdichtung	0,88190	1,76380
Jod		11,30340	22,60680
Jodwasserstoff	½ Vol. J + ½ Vol. H ohne Verdichtung	5,69639	11,39278
Kiesel		1,32483	2,64966
Kohle		1,09485	2,18970
Kohlenoxyd	½ Vol. C + ½ Vol. O ohne Verdichtung	1,26360	2,52720
Kohlensäure	½ Vol. C + 1 Vol. O verdichtet zu 1 Vol.	1,97978	3,95956
Kohlenwasserstoff erstes (Sumpfgas)	½ Vol. C + 2 Vol. H verdichtet zu 1 Vol.	0,72619	1,45238
Kohlenwasserstoff zweit. (ölbild. Gas)	1 Vol. C + 2 Vol. H verdichtet zu 1 Vol.	1,27361	2,54722
Phosphor		2,80965	5,61930
Phosphorwasserstoff	1½ Vol. H + ½ Vol. P verdichtet zu 1 Vol.	1,53889	3,07778
Quecksilber		9,06557	18,13114
Sauerstoff		1,43236	2,86472
Schwefel		2,88141	5,76282
Schweflichte Säure	½ Vol. S + 1 Vol. O verdichtet zu 1 Vol.	2,87306	5,74612
Schwefelwasserstoff	½ Vol. S + 1 Vol. H verdichtet zu 1 Vol.	1,53008	3,06016
Stickstoff		1,26790	2,53580
Stickstoffoxyd	½ Vol. N + ½ Vol. O ohne Verdichtung	1,35013	2,70026

Centimeter.

3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
2,64570	3,52760	4,40950	5,29140	6,17330	7,05520	7,93710
33,91020	45,21360	56,51700	67,82040	79,12380	90,42720	101,73060
17,08917	22,78556	28,48195	34,17834	39,87473	45,57112	51,26751
3,97449	5,29932	6,62415	7,94898	9,27381	10,59864	11,92347
3,28455	4,37940	5,47425	6,56910	7,66395	8,75880	9,85365
3,79080	5,05440	6,31800	7,58160	8,84520	10,10880	11,37240
5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
2,17857	2,90476	3,63095	4,35714	5,08333	5,80952	6,53571
3,82083	5,09444	6,36805	7,64166	8,91527	10,18888	11,46249
8,42895	11,23860	14,04825	16,85790	19,66755	22,47720	25,28685
4,61667	6,15556	7,69445	9,23334	10,77223	12,31112	13,85001
27,19671	36,26228	45,32785	54,39342	63,45899	72,52456	81,59013
4,29708	5,72944	7,16180	8,59416	10,02652	11,45888	12,89124
8,64423	11,52564	14,40705	17,28846	20,16987	23,05128	25,93369
8,61918	11,49224	14,36530	17,23836	20,11142	22,98448	25,85754
4,59024	6,12032	7,65040	9,18048	10,71056	12,24064	13,77072
3,80370	5.07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110
4,05039	5,40052	6,75065	8,10078	9,45091	10,80104	12,15117

Name der Gasarten.	Bestandtheile von einem Volum eines zusammengesetzten Gases und Verdichtungsverhältnifs der Bestandtheile.	Cubik- 1000.	2000.
Stickstoffoxydul	1 Vol. N + ½ Vol. O verdichtet zu 1 Vol.	1,98408	3,96816
Titan		4,34988	8,69976
Wasser	1 Vol. H + ½ Vol. O verdichtet zu 1 Vol.	0,80556	1,61112
Wasserstoff		0,08938	0,17876
Zinn		10,53210	21,06420

Specifisches Gewicht

Name der Gasarten.	Specifisches Gewicht eines Volums des Gases gegen das von der atmosph. Luft als 1.	gegen das vom Sauerstoffgas als 1.
Aetherdampf	2,58088	2,34074
Alkoholdampf	1,60049	1,45157
Ammoniak	0,59120	0,53619
Arsenik	0,518268	4,70042
Arsenikwasserstoff	2,69454	2,44381
Atmosphärische Luft	1,00000	0,90695
Bor	0,74967	0,67991
Brom	5,39337	4,89150
Bromwasserstoff	2,73107	2,47695
Chlor	2,44033	2,21325

Centimeter.

3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
5,95224	7,93632	9,92040	11,90448	13,88856	15,87264	17,85672
13,04964	17,39952	21,74940	26,09928	30,44916	34,79904	39,14892
2,41668	3,22224	4,02780	4,83336	5,63892	6,44448	7,25004
0,26814	0,35752	0,44690	0,53628	0,62566	0,71504	0,80442
31,59630	42,12840	52,66050	63,19260	73,72470	84,25680	94,78890

der Gasarten.

Name der Gasarten.	Specifisches Gewicht eines Volums des Gases gegen das von der atmosph. Luft als 1.	gegen das vom Sauerstoffgas als 1.
Chlorwasserstoff	1,25456	1,13782
Cyan	1,81879	1,64955
Cyanwasserstoff	0,94379	0,85597
Fluor	1,28849	1,16900
Fluorwasserstoff	0,67887	0,61570
Jod	8,70111	7,89145
Jodwasserstoff	4,38495	3,97692
Kiesel	1,01983	0,92493
Kohle	0,84279	0,76437
Kohlenoxyd	0,97269	0,88219

Name der Gasarten.	Specifisches Gewicht eines Volums des Gases gegen das von der atmosph. Luft als 1.	gegen das vom Sauerstoffgas als 1.
Kohlensäure	1,52400	1,38218
Kohlenwasserstoff, erstes (Sumpfgas)	0,55900	0,50698
Kohlenwasserstoff, zweites (ölbildendes Gas)	0,98039	0,88917
Phosphor	2,16281	1,96155
Phosphorwasserstoff	1,18460	1,07437
Quecksilber	6,97848	6,32911
Sauerstoff	1,10260	1,00000
Schwefel	2,21805	2,01165
Schweflichte Säure	2,21162	2,00582
Schwefelwasserstoff	1,17782	1,06822
Stickstoff	0,97600	0,88518
Stickstoffoxyd	1,03930	0,94259
Stickstoffoxydul	1,52730	1,38518
Titan	3,34844	3,03686
Wasser	0,62010	0,562398
Wasserstoff	0,06880	0,062398
Zinn	8,10735	7,35294

Druckfehler.

Seite 612. Tafel Kalium, Spalte Gefunden, Reihe 3), lies $KO + SO^3$ statt $KO + SO$.
— 613. — Natrium, Spalte 8, Reihe 1), lies 5,95342 statt 7,95342.
— 616. — Baryum, Spalte Gefunden, Reihe 7), lies Si^2 statt Si^3
— 616. — Baryum, Spalte Gesucht, Reihe 7), lies 3 BaO statt BaO.
— 617. — Strontium, Spalte 8, Reihe 1), lies 6,76408 statt 7,76408.
— 621. — Beryllium, Spalte 9, Reihe 1), lies 6,19614 statt 7,19614.
— 640. — Quecksilber, Spalte Gesucht, Reihe 16), lies HgC̶l statt H̶gCl.
— 643. — Iridium, Spalte 7, Reihe 1), lies 6,47497 statt 6,47457.
— 644. — Osmium, Spalte Gefunden, Reihe 2), lies Osmiumoxydul statt Osmiumsesquioxydul.
— 644. — Osmium, Spalte Gefunden, Reihe 3), lies O̶sO^3 OsO^3.
— 644. — Osmium, Spalte Gesucht, Reihe 3), lies O̶s st. Os.
— 644. — Osmium, Spalte Gefunden, Reihe 4), lies O̶sO^3 statt OsO^3.
— 654. — Molybdän, Spalte Gesucht, Reihe 1), lies Mo statt O.
— 655. — Molybdän, Spalte 3, Reihe 5), lies 1,99836 statt 1,99835.
— 656. — Arsenik, Spalte Gesucht, Reihe 1), lies A̶s st. A̶r.
— 656. — Arsenik, Spalte Gesucht, Reihe 3), lies A̶s st. A̶.
— 656. — Arsenik, Spalte Gesucht, Reihe 4), setze hinzu O^5.
— 656. — Arsenik, Spalte Gesucht, Reihe 5), lies A̶s st. A̶.
— 657. — Chrom, Spalte 9, Reihe 1), lies 6,30978 statt 6,30977.
— 657. — Chrom, Spalte 4, Reihe 3), lies 2,15900 statt 2,15200.
— 657. — Arsenik, Spalte 7, Reihe 1), lies 5,30657 statt 5,30676.

Seite 657. Tafel Arsenik, Spalte 8, Reihe 1), lies 6,06465 statt 6,06405.

— 658. — Arsenik, Spalte Gesucht, Reihe 7), lies As st. A.

— 667. — Schwefel, Spalte 4, Reihe 42), lies 0,91480 statt 0,91408.

— 680. — Tantal, Spalte Gefunden, Reihe 4), lies TaO^3 statt O^3.

— 684. — Fluor, Spalte Gefunden, Reihe 8), l. $Na^3F^3 + Si^2F^6$ statt $NaF + SiF^3$.

— 684. — Fluor, Spalte Gesucht, Reihe 8), lies 3 Na statt SiF^3. Die folgenden Spalten der Reihe 8) müssen folgendermaſsen geändert werden: 1) 0,24709, 2) 0,49418, 3) 0,74127, 4) 0,98836, 5) 1,23545, 6) 1,48254, 7) 1,72963, 8) 2,97672, 9) 2,22381.

— 704. — Wasserstoff, Spalte Gefunden, Reihe 4), lies HBr statt HCl.

Register.

Aluminium. Bestimmung der Thonerde 32. — Trennung derselben von der Talkerde 33. — von der Kalkerde 36. — von der Strontianerde 39. — von der Baryterde 39. — von den Alkalien 39. — von der Beryllerde 40. — von der Thorerde 43. — von der Yttererde 44. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 68. — vom Zinkoxyd 91. — vom Kobaltoxyd 102. — vom Nickeloxyd 110. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 120. — von den Uranoxyden 125. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 241. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 332. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 351. u. 363. — von der Oxalsäure 413. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — Bestimmung der Thonerde in Mineralwassern 508. u. 524.

Antimon. Bestimmung des Antimons 212. — Trennung desselben vom Zinn 218. — vom Quecksilber 219. — vom Silber 219. — vom Kupfer 219. — vom Wismuth 219. — vom Blei 219. — vom Cadmium 219. — vom Kobalt 219. — vom Zink 219. — vom Eisen 219. — vom Mangan 219. — vom Gold 219. — vom Platin 219. — vom Arsenik 257. — vom Tellur 268. — vom Selen 277. — vom Schwefel 285. — vom Chlor 454.

Bestimmung des Antimonoxyds 212. — Trennung desselben von den Zinnoxyden 218. — von den Quecksilberoxyden 219. — vom

Silberoxyd 219. — vom Kupferoxyd 219. — vom Wismuthoxyd 219. — vom Bleioxyd 219. — vom Cadmiumoxyd 219. — vom Kobaltoxyd 219. — vom Zinkoxyd 219. — vom Eisenoxyd 219. — vom Manganoxydul 219. — von den Uranoxyden 224. — vom Nickeloxyd 224. — von den Erden 225. — von den Alkalien 225. — von der antimonichten Säure 226. — von der Antimonsäure 226. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 257. — vom Telluroxyd 268. — von den Säuren des Selens 277. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 325.

Bestimmung der antimonichten Säure und der Antimonsäure 212. — Trennung derselben vom Antimonoxyd 226. — Die Trennung derselben von andern Substanzen ist wie die des Antimonoxyds von denselben.

Arsenik. Bestimmung des Arseniks 244. — Trennung desselben vom Nickel 250. — vom Kobalt 250. — vom Zink 250. — vom Eisen 250. — vom Mangan 250. — vom Quecksilber 251. — vom Silber 251. — vom Kupfer 351. — vom Wismuth 251. — vom Blei 251. — vom Cadmium 251. — vom Zinn 257. — vom Antimon 257. — vom Tellur 268. — vom Selen 277. — vom Schwefel 285. — vom Chlor 450.

Bestimmung der arsenichten Säure 244. — Trennung derselben vom Chromoxyd 250. — von der Titansäure 250. — von den Uranoxyden 250. — vom Nickeloxyd 250. — vom Kobaltoxyd 250. — vom Zinkoxyd 250. — vom Eisenoxyd 250. — vom Manganoxydul 250. — von den Erden 250. u. 255. — von den Alkalien 250. — von den Quecksilberoxyden 251. — vom Silberoxyd 251. — vom Kupferoxyd 251. — vom Wismuthoxyd 251. — vom Bleioxyd 251. u. 255. — vom Cadmiumoxyd 251. — von den Zinnoxyden 257. — von den Antimonoxyden 257. — von der Arseniksäure 263. — vom Telluroxyd 268. — von den Säuren des Selens 277. — von der Schwefelsäure 309. — von der Phosphorsäure 326.

Bestimmung der Arseniksäure 244. — Trennung derselben vom Bleioxyd 255. — von der Kalkerde 255. — von der Strontianerde 255. — von der Baryterde 255. — von der arsenichten Säure 263. — von Chlorverbindungen 462. — vom Wasser 496. — von der Vanadinsäure 597. — Die Trennung der Arseniksäure von andern Substanzen ist wie die der arsenichten Säure von denselben.

Baryum. Bestimmung der Baryterde 9. — Trennung derselben von den Alkalien 10. — von der Strontianerde 12. — von der Kalkerde 17. — von der Talkerde 29. — von der Thonerde 39. — von der Beryllerde 42. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 59. —

vom Eisenoxyd 70. — vom Zinkoxyd 93. — vom Kobaltoxyd 104. — vom Nickeloxyd 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 126. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 242. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 255. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 305. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 393. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 419. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 480. — von der Vanadinsäure 598.

Beryllium. Bestimmung der Beryllerde 40. — Trennung derselben von der Thonerde 40. — von der Talkerde 42. — von der Kalkerde 42. — von der Strontianerde 42. — von der Baryterde 42. — von den Alkalien 42. — von der Thorerde 43. — von der Yttererde 44. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 68. — vom Zinkoxyd 91. — vom Kobaltoxyd 102. — vom Nickeloxyd 110. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — von der Schwefelsäure 303. — von der Kieselsäure 393.

Blei. Bestimmung des Bleies 114. — Trennung desselben vom Cadmium 116. — vom Nickel 116. — vom Kobalt 116. — vom Zink 116. — vom Eisen 116. — vom Mangan 116. — vom Wismuth 120. — vom Kupfer 128. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Gold 184. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 283. — vom Chlor 457.

Bestimmung des Bleioxyds 114. — Trennung desselben vom Cadmiumoxyd 116. — vom Nickeloxyd 116. — vom Kobaltoxyd 116. — vom Zinkoxyd 116. — vom Eisenoxyd 116. — vom Manganoxydul 116. — von den Erden 116. — von den Alkalien 116. — vom Wismuthoxyd 120. — von den Uranoxyden 123. — vom Kupferoxyd 128. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 146. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Anti-

mons 219. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 251. u. 255. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 305. — von der Phosphorsäure 325. u. 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 387. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 478. — von der Vanadinsäure 597.

Bestimmung der Bleisuperoxyde 116.

Bor. Trennung desselben vom Fluor 430.

Bestimmung der Borsäure 422. — Trennung derselben von Metalloxyden 423. — vom Bleioxyd 423. — von der Kalkerde 423. — von der Strontianerde 423. — von der Baryterde 423. — von andern feuerbeständigen Basen 423. — von der Kieselsäure 425.

Brom. Bestimmung des Broms 467. — Trennung desselben vom Chlor 468. — vom Jod 474. — vom Wasserstoff 552. — Bestimmung des Broms in Mineralwassern 503.

Cadmium. Bestimmung des Cadmiums 112. — Trennung desselben vom Nickel 112. — vom Kobalt 112. — vom Zink 112. — vom Eisen 112. — vom Mangan 112. — vom Blei 116. — vom Wismuth 121. — vom Kupfer 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Golde 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281.

Bestimmung des Cadmiumoxyds 112. — Trennung desselben vom Nickeloxyd 112. — vom Kobaltoxyd 112. — vom Zinkoxyd 112. — vom Eisenoxyd 112. — vom Manganoxydul 112. — von den Erden 112. — von den Alkalien 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 123. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 251. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 325. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 388. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — von der Vanadinsäure 597.

Calcium. Bestimmung der Kalkerde 13. — Trennung der-

selben von der Strontianerde 16. — von der Baryterde 17. — von den Alkalien 20. — von der Talkerde 26. — von der Thonerde 36. — von der Beryllerde 42. — von der Thorerde 44. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 55. — vom Eisenoxyd 70. — vom Zinkoxyd 92. — vom Kobaltoxyd 102. — vom Nickeloxyd 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 125. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 242. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 255. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 351. 363. u. 370. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 419. — von der Borsäure 423. — von der chlorichten Säure 464. — von der Salpetersäure 477. — Bestimmung der Kalkerde in Mineralwassern 506. u. 522.

Cerium. Bestimmung der Ceroxyde 45. — Trennung derselben von der Yttererde 45. — von der Beryllerde 46. — von der Thonerde 46. — von der Talkerde 46. — von der Kalkerde 46. — von der Strontianerde 46. — von der Baryterde 46. — von den Alkalien 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 68. — vom Zinkoxyd 91. — vom Bleioxyd 116. — vom Kupferoxyd 129. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von der Kieselsäure 392. — von der Tantalsäure 397.

Chlor. Bestimmung des Chlors in auflöslichen Verbindungen 446. — in flüchtigen Verbindungen 447. — Trennung desselben vom Phosphor 450. — vom Selen 450. — vom Arsenik 450. — vom Schwefel 451. — vom Tellur 453. — vom Titan 454. — vom Zinn 454. — vom Antimon 454. — Bestimmung des Chlors in unlöslichen Verbindungen 456. — Trennung flüchtiger Chlorverbindungen von nicht flüchtigen 603. — Trennung des Chlors von der Kohle 461. — von kieselsauren Verbindungen 461. — von Fluorverbindungen 462. — von arseniksauren Verbindungen 462. — von phosphorsauren Verbindungen 462. — von kohlensauren Verbindungen 462. — Bestimmung des Chlors als Gas 463. — Trennung des Chlors vom Brom 468. — vom Jod 472. — vom Stickstoff 483. — Bestimmung des Chlors in Mineralwassern 503. u. 521. — Trennung des Chlors vom Wasserstoff 552.

Bestimmung der chlorichten Säure in chlorichtsauren Verbindungen 464.

Bestimmung der Chlorsäure in chlorsauren Verbindungen 464. — Trennung derselben von Chlorverbindungen 466.

Chrom. Bestimmung des Chromoxyds 235. — Trennung desselben vom Antimonoxyd 237. — vom Zinnoxyd 237. — vom Goldoxyd 237. — vom Platinoxyd 237. — von den Quecksilberoxyden 237. — vom Silberoxyd 237. — vom Kupferoxyd 237. — vom Wismuthoxyd 237. — vom Bleioxyd 237. — vom Cadmiumoxyd 237. — vom Nickeloxyd 238. — vom Kobaltoxyd 238. — von den Eisenoxyden 238. — vom Manganoxydul 238. — von der Thonerde 241. — von der Talkerde 242. — von der Kalkerde 242. — von der Strontianerde 242. — von der Baryterde 242. — von den Alkalien 243. — von der Chromsäure 243. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 309. — von der Phosphorsäure 329. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 381. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423.

Bestimmung der Chromsäure 235. — Trennung derselben vom Chromoxyd 243. — Die Trennung der Chromsäure von andern Substanzen ist wie die des Chromoxyds von denselben.

Eisen. Bestimmung des Eisens 59. — Trennung desselben vom Mangan 63. u. 410. — vom Zink 86. — vom Kobalt 99. — vom Nickel 109. — vom Cadmium 112. — vom Blei 116. — vom Wismuth 121. — vom Kupfer 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Rhodium 155. — vom Palladium 157. — vom Iridium 159. — vom Platin 169. — vom Golde 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. u. 224. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281. 296. u. 408. — vom Phosphor 331. u. 408. — von der Kohle 404. — vom Kiesel 410. — vom Chrom 410. — vom Cyan 485.

Bestimmung des Eisenoxyduls 59. — Trennung desselben vom Manganoxydul 63. — vom Eisenoxyd 72. — vom Zinkoxyd 86. — vom Kobaltoxyd 99. — vom Nickeloxyd 110. — von den Uranoxyden 125. — von der Wolframsäure 227. — von der Kohlensäure 415. — Die Trennung des Eisenoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Eisenoxyds von denselben.

Bestimmung des Eisenoxyds 59. — Trennung desselben vom Manganoxydul 63. — von der Zirconerde 66. — von den Ceroxyden 68. — von der Yttererde 68. — von der Thorerde 68. — von der Beryllerde 68. — von der Thonerde 68. — von der Talkerde 69. —

von der Kalkerde 70. — von der Strontianerde 70. — von der Baryterde 70. — von den Alkalien 70. — vom Eisenoxydul 72. — vom Zinkoxyd 86. — vom Kobaltoxyd 99. — vom Nickeloxyd 109. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 125. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Rhodiumoxyd 155. — vom Palladiumoxyd 157. — von den Iridiumoxyden 159. — vom Platinoxyd 169. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 198. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. u. 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 251. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 327. u. 337. — von der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 351. u. 363. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 417. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — von der Vanadinsäure 597. — Bestimmung des Eisenoxyds in Mineralwassern 508. u. 524.

Fluor. Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen 427. — Trennung der Fluorverbindungen vom Wasser 428. — von der Fluorwasserstoffsäure 429. — Trennung des Fluors vom Bor 430. — vom Kiesel 431. — Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel 433. — von kieselsauren Verbindungen 436. — von phosphorsauren Salzen 442. — von schwefelsauren Salzen 446. — von Chlorverbindungen 462.

Gold. Bestimmung des Goldes 180. — Trennung desselben von andern Metallen 183. — vom Platin 186. — vom Silber 186. — vom Kupfer 193. — vom Zinn 198. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 284.

Jod. Bestimmung des Jods 471. — Trennung desselben vom Chlor 472. — vom Brom 474. — vom Stickstoff 483. — vom Wasserstoff 552. — Bestimmung des Jods in Mineralwassern 503.

Iridium. Bestimmung des Iridiums 158. — Trennung desselben von andern Metallen 159. — vom Osmium 162. — vom Platin, so wie vom Rhodium und Palladium, 169.

Kalium. Bestimmung des Kaliums und des Kali's 2. — Trennung desselben vom Natron 5. u. 599. — vom Lithion 8. u. 601. — vom Lithion und Natron 9. — von der Baryterde 10. — von der Strontianerde 13. — von der Kalkerde 20. — von der Talkerde 29.

u. 601. — von der Thonerde 39. — von der Beryllerde 42. — von der Thorerde 44. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 59. — vom Eisenoxyd 70. — vom Zinkoxyd 93. — vom Kobaltoxyd 104. — vom Nickeloxyd 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — vom Uranoxyd 126. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Rhodiumoxyd 156. — vom Palladiumoxyd 158. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 211. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 231. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 243. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 352. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 360. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 419. u. 602. — von der Borsäure 423. — von der chlorichten Säure 464. — von der Salpetersäure 481. — vom Wasser 497. — von der Vanadinsäure 599. — Bestimmung des Kali's in Mineralwassern 504. u. 522.

Kiesel. Trennung des Kiesels vom Eisen 410. — vom Fluor 431.

Bestimmung der Kieselsäure 346. — Trennung derselben von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden können, 347. — von der Thonerde 351. — vom Eisenoxyd 351. — von der Kalkerde 351. — von den Alkalien 352. — von der Talkerde 352. — vom Manganoxydul 352. — von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's 353. — Bestimmung der Alkalien in diesen kieselsauren Verbindungen 360. — Zersetzung derselben vermittelst kohlensaurer Baryterde 360. — Zersetzung derselben vermittelst salpetersaurer Baryterde 365. — Zersetzung derselben vermittelst Flufsspaths 367. — Zersetzung derselben vermittelst Fluorwasserstoffsäure 369. — Zersetzung derselben vermittelst Kali- oder Natronhydrats 372. — Trennung der Kieselsäure vom Wasser 376. — von der Phosphorsäure 377. — von der Schwefelsäure 379. — vom Schwefel 380. — vom Chromoxyd 381. — von der Titansäure 382. — vom Zinnoxyd 385. — vom Kupferoxyd 386. — vom Uranoxyd 387. — vom Bleioxyd 387. — vom Cadmiumoxyd 388. — vom Nickeloxyd 388. — vom Zinkoxyd 388. — vom Eisenoxydul und vom Eisenoxyd 389. — von der Zirconerde 390. — vom

Ceroxydul 392. — von der Yttererde 392. — von der Thorerde 392. — von der Beryllerde 393. — von der Baryterde 393. — von der Strontianerde 393. — von der Tantalsäure 397. — von der Kohle 400. — von der Borsäure 425. — von Fluorverbindungen 436. — von Chlorverbindungen 461. — von der Vanadinsäure 595. — Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwassern 502. 506. 509. u. 523.

Kobalt. Bestimmung des Kobalts 93. — Trennung desselben vom Zink 98. — vom Eisen 99. — vom Mangan 100. — vom Cadmium 112. — vom Blei 116. — vom Wismuth 121. — vom Kupfer 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Golde 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. u. 224. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281. — vom Phosphor 331.

Bestimmung des Kobaltoxyds 93. — Trennung desselben vom Zinkoxyd 98. — vom Eisenoxyd 99. — vom Eisenoxydul 99. — vom Manganoxydul 100. — von der Thonerde 102. — von der Talkerde 102. — von der Kalkerde 102. — von der Strontianerde 103. — von der Baryterde 104. — von den Alkalien 104. — vom Nickeloxyd 106. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 124. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 198. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. u. 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 251. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 327. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — von der Vanadinsäure 597.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds 97.

Kohle. Bestimmung der Kohle 397. — Trennung derselben von kieselsäurehaltigen Substanzen 400. — vom Phosphor 401. — vom Schwefel 401. — vom Schwefel und Salpeter. Analyse des Schiefspulvers 403. — vom Eisen 404. — vom Chlor 461. — vom Stickstoff 484. — vom Wasserstoff 553. u. 561.

Bestimmung des Kohlenoxyds 411. — Trennung desselben von andern Gasarten 556.

Bestimmung der Oxalsäure 412. — Trennung derselben von Basen in auflöslichen Verbindungen 413. — von Basen in unauflöslichen Verbindungen 413.

Bestimmung der Kohlensäure 414. — Trennung derselben von mehreren Metalloxyden 415. — von der Talkerde 415. — vom Bleioxyd 415. — vom Cadmiumoxyd 415. — vom Eisenoxydul 415. — vom Manganoxydul 415. — vom Kobaltoxyd 415. — von den Alkalien 419. u. 602. — von der Baryterde 419. — von der Strontianerde 419. — von der Kalkerde 419. — von Chlorverbindungen 462. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 505. u. 512. — in der atmosphärischen Luft 543. — in verschiedenen Gasgemengen 556.

Bestimmung des Cyans 484. — Trennung desselben von Metallen 484. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 485. — Bestimmung der Cyansäuren 487. — der Cyanwasserstoffsäure 552.

Bestimmung des Kohlenwasserstoffs 553. — Bestimmung des Sumpfgases 553. — des ölbildenden Gases 555. — Trennung beider von einander 553. — vom Kohlenoxydgas 556. — vom Kohlensäuregas 556. — vom Wasserstoffgas 556. — vom Stickstoffgas 556. — vom Sauerstoffgas 557.

Analyse der organischen Substanzen 561. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 562. — Bestimmung des erhaltenen Wassers 565. — des erhaltenen Kohlensäuregases 566. — des Stickstoffgases 566. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd 568. — Zerlegung der organischen Substanzen, deren Stickstoffgehalt gering ist, 574. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Sauerstoffgas 579. — Analyse flüssiger organischer Substanzen vermittelst Kupferoxyd 580. — Analyse gasförmiger Substanzen vermittelst Kupferoxyd 581. — Bestimmung der Sättigungscapacität organischer Substanzen 582.

Kupfer. Bestimmung des Kupfers 126. — Trennung desselben vom Wismuth 128. — vom Blei 128. — vom Cadmium 129. — vom Nickel 129. — vom Kobalt 129. — vom Zink 129. — vom Eisen 129. — vom Mangan 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Rhodium 154. — vom Palladium 157. — vom Iridium 159. — vom Platin 169. — vom Golde 193. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281.

Bestimmung des Kupferoxyduls 127. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie die des Kupferoxyds von denselben.

Bestimmung des Kupferoxyds 126. — Trennung desselben vom Wismuthoxyd 128. — vom Bleioxyd 128. — vom Cadmiumoxyd 129. — von den Ceroxyden 129. — vom Nickeloxyd 129. — vom Kobaltoxyd 129. — vom Zinkoxyd 129. — vom Eisenoxyd 129. — vom Manganoxydul 129. — von den Erden 129. — von den Alkalien 129. —

vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 143. — vom Rhodiumoxyd 154. — vom Palladiumoxyd 157. — vom Platinoxyd 169. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 251. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 325. — von der Kieselsäure 386. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 478. — von der Vanadinsäure 597.

Lithium. Bestimmung des Lithiums und des Lithions 7. — Trennung desselben vom Kali 8. u. 601. — vom Natron 8. — vom Kali und Natron 9. — von der Phosphorsäure 336. — Bestimmung des Lithions in Mineralwassern 505. — Die Trennung des Lithions von andern Substanzen ist ganz dieselbe wie die des Kali's und des Natrons von denselben. Man sehe daher Kalium oder Natrium.

Magnesium. Bestimmung der Talkerde 22. — Trennung derselben von der Kalkerde 26. — von der Strontianerde 29. — von der Baryterde 29. — von den Alkalien 29. u. 601. — von der Thonerde 33. — von der Beryllerde 42. — von der Thorerde 44. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 53. — vom Eisenoxyd 69. — vom Zinkoxyd 92. — vom Kobaltoxyd 102. — vom Nickeloxyd 110. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 125. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 242. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 352. u. 364. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — Bestimmung der Talkerde in Mineralwassern 507. u. 522.

Mangan. Bestimmung des Mangans 48. — Trennung desselben vom Eisen 63. u. 410. — vom Platin 168. — vom Golde 183. — vom Zinn 198. — vom Antimon 219. u. 224. — vom Arsenik 256. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281.

Bestimmung des Manganoxyduls 48. — Trennung desselben von der Zirconerde 52. — von den Ceroxyden 52. — von der Yttererde 52. — von der Thorerde 52. — von der Beryllerde 52. — von der Thonerde 52. — von der Talkerde 53. — von der Kalkerde 55. — von der Strontianerde 58. — von der Baryterde 59. — von den Alkalien 59. — vom Eisenoxyd 63. — vom Zinkoxyd 87. — vom Kobaltoxyd 109. — vom Nickeloxyd 110. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 125. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 183. - von den Zinnoxyden 198. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. u. 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 251. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 327. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 351. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 479. — von der Vanadinsäure 597. — Bestimmung des Manganoxyduls in Mineralwassern 506. 507. u. 524.

Bestimmung des Manganoxyds, des Manganoxyd-Oxyduls und des Mangansuperoxyds 50.

Molybdän. Bestimmung der Molybdänsäure 231. — Trennung derselben von Metalloxyden 233. — von Erden 234. — von Alkalien 234.

Natrium. Bestimmung des Natriums und des Natrons 5. — Trennung desselben vom Kali 5. u. 599. — vom Lithion 8. — vom Lithion und Kali 9. — von der Baryterde 10. — von der Strontianerde 13. — von der Kalkerde 20. — von der Talkerde 29. u. 601. — von der Thonerde 39. — von der Beryllerde 42. — von der Thorerde 44. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 59. — vom Eisenoxyd 70. — vom Zinkoxyd 93. — vom Kobaltoxyd 104. — vom Nickeloxyd 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — vom Uranoxyd 126. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Rhodiumoxyd 156. — vom Palladiumoxyd 158. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 211. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 243. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom

vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 352. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 360. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 419. u. 602. — von der Borsäure 423. — von der chlorichten Säure 464. — von der Salpetersäure 481. — vom Wasser 497. — von der Vanadinsäure 599. — Bestimmung des Natrons in Mineralwassern 503. u. 522.

Nickel. Bestimmung des Nickels 104. — Trennung desselben vom Kobalt 106. — vom Zink 109. — vom Eisen 109. — vom Mangan 110. — vom Cadmium 112. — vom Blei 116. — vom Wismuth 121. — vom Kupfer 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Golde 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 224. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. vom Schwefel 281. — vom Phosphor 331.

Bestimmung des Nickeloxyds 104. — Trennung desselben vom Kobaltoxyd 106. — vom Zinkoxyd 108. — vom Eisenoxyd 109. — vom Eisenoxydul 110. — vom Manganoxydul 110. — von der Beryllerde 110. — von der Thonerde 110. — von der Talkerde 110. — von der Kalkerde 111. — von der Strontianerde 111. — von der Baryterde 111. — von den Alkalien 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 124. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyde 183. — von den Zinnoxyden 198. — von den Oxyden des Antimons 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 328. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 417. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — von der Vanadinsäure 597.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds 106.

Osmium. Bestimmung des Osmiums 160. — Trennung desselben von andern Metallen 162. — vom Iridium 162. — vom Platin, so wie vom Palladium und Rhodium, 169.

Palladium. Bestimmung des Palladiums 156. — Trennung desselben von andern Metallen 157. — vom Eisen 157. — vom Kupfer 157. — von den alkalischen Metallen 158. — vom Platin, so wie vom Rhodium, Iridium und Osmium, 169.

Phosphor. Trennung desselben vom Kupfer 331. — vom Eisen 331. u. 408. — vom Nickel 331. — vom Kobalt 331. — von der Kohle 401. — vom Chlor 450. — vom Wasserstoff 558.

Bestimmung der unterphosphorichten Säure. 321. — Trennung derselben von Basen 343. — von der Phosphorsäure 345.

Bestimmung der phosphorichten Säure 321. — Trennung derselben von Basen 343. — von der Phosphorsäure 345.

Bestimmung der Phosphorsäure 320. — Trennung derselben von der Schwefelsäure 323. — von den Säuren des Arseniks 324. u. 326. — von den Säuren des Selens 324. — vom Telluroxyd 324. — von den Oxyden des Antimons 325. — von den Zinnoxyden 325. — vom Goldoxyd 325. — von den Quecksilberoxyden 325. — vom Silberoxyd 325. — vom Kupferoxyd 325. — vom Wismuthoxyd 325. — vom Bleioxyd 325. u. 334. — vom Cadmiumoxyd 325. — vom Kobaltoxyd 327. — vom Zinkoxyd 327. — vom Eisenoxyd 327. — vom Manganoxydul 327. — von den Uranoxyden 328. — vom Nickeloxyd 328. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 329. — von der Yttererde 331. — von der Thonerde 332. — von der Talkerde 334. — von der Kalkerde 334. — von der Strontianerde 334. — von der Baryterde 334. — vom Natron 334. — vom Kali 334. — vom Lithion 336. — von der phosphorichten Säure 345. — von der unterphosphorichten Säure 345. — von der Kieselsäure 377. — von Fluorverbindungen 442. — von Chlorverbindungen 462. — von der Vanadinsäure 596. — Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwassern 503. 508. u. 524.

Bestimmung des Phosphorwasserstoffs 558. — Trennung desselben vom Wasserstoff 559.

Platin. Bestimmung des Platins 166. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 168. — vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze 169. — vom Gold 186. — vom Zinn 198. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 284.

Quecksilber. Bestimmung des Quecksilbers 137. — Trennung desselben von Metallen, die sich durch Erhitzung an der Luft nicht oxydiren, 143. — die sich durch Erhitzen an der Luft oxydiren 143. — vom Chlor 458.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls 137. — Trennung desselben vom Silberoxyd 143. — vom Quecksilberoxyd 151. — Die Trennung des Quecksilberoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Quecksilberoxyds von denselben.

Bestimmung des Quecksilberoxyds 137. — Trennung des-

selben vom Silberoxyd 143. — vom Kupferoxyd 143. — vom Bleioxyd 146. — vom Wismuthoxyd 148. — vom Cadmiumoxyd 148. — von den Uranoxyden 148. — vom Nickeloxyd 148. — vom Kobaltoxyd 148. — vom Zinkoxyd 148. — vom Eisenoxyd 148. — vom Manganoxydul 148. — von den Erden 148. — von den Alkalien 148. — vom Quecksilberoxydul 151. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 251. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 305. — von der Phosphorsäure 325. — von der Salpetersäure 478. — von der Vanadinsäure 597.

Rhodium. Bestimmung des Rhodiums 152. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 153. — vom Kupfer 154. — vom Eisen 155. — von den alkalischen Metallen 156. — vom Platin, so wie vom Palladium, Iridium und Osmium, 169.

Schwefel. Bestimmung des Schwefels 278. — Trennung desselben vom Kupfer 281. — vom Cadmium 281. — vom Nickel 281. — vom Kobalt 281. — vom Zink 281. — vom Eisen 281. — vom Mangan 281. — vom Blei 283. — vom Wismuth 284. — vom Silber 284. — vom Quecksilber 284. — vom Gold 284. — vom Platin 284. — vom Zinn 285. — vom Titan 285. — vom Antimon 285. — vom Arsenik 285. — vom Tellur 285. — vom Selen 285. — von den Metallen der Erden 285. — von den Metallen der Alkalien 285. — von andern Metallen in zusammengesetzten Verbindungen 292. — von Metalloxyden 302. — von schwefelsauren Salzen 306. — von unterschweflichtsauren Salzen 315. — von kieselsauren Verbindungen 380. — von der Kohle 401. — von der Kohle und dem Salpeter. Analyse des Schiefspulvers 403. — von der Kohle und dem Eisen 408. — vom Chlor 451. — vom Wasserstoff 559. — Bestimmung des Schwefels in Mineralwassern 525.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze 313. — Trennung derselben von Schwefelmetallen 315. — von schwefelsauren Salzen 319. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 528.

Bestimmung der schweflichten Säure und deren Salze 310. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 319. — Trennung der schweflichten Säure von der Kohlensäure 402. u. 560.

Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze 312. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 317.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen 304. — Trennung derselben von der Kalkerde 304. — von der

Baryterde 305. — von der Strontianerde 305. — vom Bleioxyd 305. — von Schwefelmetallen 306. — von der selenichten Säure 308. — von der Selensäure 308. — von den Säuren des Arseniks 309. — von der Chromsäure 309. — von der Unterschwefelsäure 317. — vom Kohlenwasserstoff (Schwefelweinsäure) 318. — von der schweflichten Säure 319. — von der unterschweflichten Säure 319. — von der Schwefelsäure 323. — von der Kieselsäure 379. — von Fluorverbindungen 446. — von der Vanadinsäure 596. — Bestimmung der Schwefelsäure in Mineralwassern 502. u. 522.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs 286. u. 559. — Bestimmung desselben in Mineralwassern 525. — Trennung desselben von andern Gasarten 559.

Selen. Bestimmung des Selens 269. — Trennung desselben von andern Metallen 275. — vom Tellur 277. — vom Arsenik 277. — vom Antimon 277. — vom Zinn 277. — vom Schwefel 285. — vom Chlor 450. — vom Wasserstoff 561.

Bestimmung der selenichten Säure 269. — Trennung derselben vom Chromoxyd 271. — von den Uranoxyden 271. — vom Nickeloxyd 271. — vom Kobaltoxyd 271. — vom Zinkoxyd 271. — vom Eisenoxyd 271. — vom Manganoxydul 271. — von den Erden 271. — von den Alkalien 271. — von den Quecksilberoxyden 272. — vom Silberoxyd 272. — vom Kupferoxyd 272. — vom Wismuthoxyd 272. — vom Bleioxyd 272. — vom Cadmiumoxyd 272. — vom Telluroxyd 277. — von den Säuren des Arseniks 277. — von den Antimonoxyden 277. — von den Zinnoxyden 277. — von der Selensäure 278. — von der Schwefelsäure 308. — von der Phosphorsäure 324.

Bestimmung der Selensäure 270. — Trennung derselben von Metalloxyden 272. — von der Baryterde und andern Erden 272. — von den Alkalien 272. — von der selenichten Säure 278. — von der Schwefelsäure 308. — von der Phosphorsäure 324. — Die Trennung der Selensäure von andern Substanzen ist wie die der selenichten Säure von denselben.

Silber. Bestimmung des Silbers 133. — Trennung desselben vom Kupfer und andern Metallen 135. — vom Quecksilber 143. — vom Platin 168. — vom Gold 186. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 267. — vom Selen 275. — vom Schwefel 284. — vom Chlor 456.

Bestimmung des Silberoxyds 133. — Trennung desselben vom Kupferoxyd 135. — von den Uranoxyden 135. — vom Wismuthoxyd 135. — vom Bleioxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 135. — vom Nickeloxyd 135. — vom Kobaltoxyd 135. — vom Zinkoxyd 135. — vom

Eisenoxyd 135. — vom Manganoxydul 135. — von den Erden 135. — von den Alkalien 135. — vom Quecksilberoxyd 143. — vom Quecksilberoxydul 143. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 186. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 251. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 325. — von der Kieselsäure 351. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 478. — von der Vanadinsäure 597.

Stickstoff. Bestimmung des Stickstoffs 474. — Trennung desselben vom Chlor 483. — vom Jod 483. — von der Kohle 484. — vom Wasserstoff 539. 544. u. 561. — vom Sauerstoff. Analyse der atmosphärischen Luft 539.

Bestimmung der Salpetersäure 475. — Trennung derselben von Metalloxyden 477. — von der Baryterde 480. — von der Strontianerde 480. — von den Alkalien 481.

Bestimmung der salpetrichten Säure und anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs 481.

Bestimmung des Cyans 484. — Trennung desselben von Metallen 484. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 485. — Bestimmung der Cyansäuren 487. — der Cyanwasserstoffsäure 552.

Bestimmung des Ammoniaks 544. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 545. — von Wasserstoffsäuren 551.

Analyse der organischen Substanzen 561. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 562. — Bestimmung des erhaltenen Wassers 565. — des erhaltenen Kohlensäuregases 566. — des Stickstoffgases 566. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd 568. — Zerlegung der organischen Substanzen, deren Stickstoffgehalt gering ist, 574. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Sauerstoffgas 579. — Analyse flüssiger organischer Substanzen vermittelst Kupferoxyd 580. — Analyse gasförmiger Substanzen vermittelst Kupferoxyd 581. — Bestimmung der Sättigungscapacität organischer Substanzen 582.

Strontium. Bestimmung der Strontianerde 11. — Trennung derselben von der Baryterde 12. — von den Alkalien 13. — von der Kalkerde 16. — von der Talkerde 29. — von der Thonerde 39. — von der Beryllerde 42. — von der Yttererde 45. — von den Ceroxyden 46. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 58. — vom Eisenoxyd 70. — vom Zinkoxyd 93. — vom Kobaltoxyd 103. — vom Nickeloxyd 111. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 125. —

vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Goldoxyd 184. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von den Oxyden des Antimons 225. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 242. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 255. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 305. — von der Phosphorsäure 334. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 393. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 419. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 480. — Bestimmung der Strontianerde in den Mineralwassern 506.

Tantal. Bestimmung der Tantalsäure 394. — Trennung derselben von Metalloxyden und Erden 395. — vom Zinnoxyd 395. — vom Eisenoxyd 395. — von der Wolframsäure 395. — von der Yttererde 397. — vom Uranoxyd 397. — von der Kieselsäure 397.

Tellur. Bestimmung des Tellurs 263. — Trennung desselben von andern Metallen 267. — vom Arsenik 268. — vom Antimon 268. — vom Zinn 268. — vom Selen 277. — vom Schwefel 285. — vom Chlor 453. — vom Wasserstoff 561.

Bestimmung des Telluroxyds 263. — Trennung desselben vom Chromoxyd 265. — von den Uranoxyden 265. — vom Nickeloxyd 265. — vom Kobaltoxyd 265. — vom Zinkoxyd 265. — vom Eisenoxyd 265. — vom Manganoxydul 265. — von den Erden 265. — von den Alkalien 265. — von den Quecksilberoxyden 266. — vom Silberoxyd 266. — vom Kupferoxyd 266. — vom Wismuthoxyd 266. — vom Bleioxyd 266. — vom Cadmiumoxyd 266. — von den Säuren des Arseniks 268. — von den Antimonoxyden 268. — von den Zinnoxyden 268. — von den Säuren des Selens 277. — von der Phosphorsäure 324.

Thorium. Bestimmung der Thorerde 42. — Trennung derselben von der Beryllerde 43. — von der Thonerde 43. — von der Talkerde 44. — von der Kalkerde 44. — von den Alkalien 44. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 68. — vom Zinkoxyd 91. — vom Bleioxyd 116. — vom Kupferoxyd 129. — von den Zinnoxyden 199. — von der Kieselsäure 392.

Titan. Bestimmung des Titans 202. — Trennung desselben vom Schwefel 285. — vom Chlor 454.

Bestimmung der Titansäure 202. — Trennung derselben von den Zinnoxyden 205. — vom Goldoxyd 205. — vom Platinoxyd 205. — von den Oxyden des Iridiums 205. — vom Palladiumoxyd 205. —

von den Osmiumoxyden 205. — von den Quecksilberoxyden 205. — vom Silberoxyd 205. — vom Kupferoxyd 205. — vom Wismuthoxyd 205. — vom Bleioxyd 205. — vom Cadmiumoxyd 205. — vom Kobaltoxyd 205. — von den Eisenoxyden 205. — vom Manganoxydul 205. — von der Zirconerde 209. — von den Ceroxyden 210. — von der Yttererde 210. — von der Beryllerde 210. — von der Thonerde 210. — von der Talkerde 210. — von der Kalkerde 210. — von der Strontianerde 210. — von der Baryterde 210. — von den Alkalien 211. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 304. — von der Kieselsäure 382. — von der Oxalsäure 413.

Uran. Bestimmung des Uranoxyduls 123. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie die des Uranoxyds von denselben.

Bestimmung des Uranoxyds 122. — Trennung desselben vom Wismuthoxyd 123. — vom Bleioxyd 123. — vom Cadmiumoxyd 123. — vom Nickeloxyd 124. — vom Kobaltoxyd 124. — vom Zinkoxyd 124. — von den Oxyden des Eisens 125. — vom Manganoxydul 125. — von der Talkerde 125. — von der Thonerde 125. — von der Kalkerde 125. — von der Strontianerde 125. — von der Baryterde 126. — von den Alkalien 126. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — von den Zinnoxyden 198. — von den Oxyden des Antimons 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — von den Säuren des Arseniks 250. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 328. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 387. — von der Tantalsäure 397. — von der Kohlensäure 415. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 478.

Vanadin. Bestimmung des Vanadinsuboxyds und des Vanadinoxyds 595. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie die der Vanadinsäure von denselben.

Bestimmung der Vanadinsäure 595. — Trennung derselben von der Kieselsäure 595. — von der Phosphorsäure 596. — von der Schwefelsäure 596. — von Metalloxyden 597. — vom Bleioxyd 597. — von der Arseniksäure 597. — von der Baryterde 598. — von den Alkalien 599.

Wasserstoff. Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen 528. — Trennung desselben vom Sauerstoff 531. — vom Stickstoff 539. — vom Chlor 552. — vom Brom 552. — vom Jod 552. — vom Cyan 552. — von der Kohle 553. — vom

Phosphor 558. — vom Schwefel 559. — vom Selen 561. — vom Tellur 561.

Bestimmung des Wassers 489. — in Salzen, welche sich beim Erhitzen nicht verändern, 490. — in Salzen, welche sich beim Erhitzen oxydiren, 490. — in Salzen, welche beim Erhitzen Kohlensäure anziehen, 490. — Bestimmung des mechanisch eingeschlossenen Wassers 492. — in Salzen, die sich durch's Erhitzen zersetzen, 492. — Bestimmung des Wassers in Säuren 495. — in Basen 497.

Analyse der Mineralwasser 498. — Analyse der Mineralwasser, welche aufser freier Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdarten aufgelöst enthalten, 499. — Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile der Mineralwasser 499. — der organischen Stoffe in denselben 500. — der Schwefelsäure 502. — des Chlors 503. — des Natrons 503. — der Phosphorsäure 504. — des Kali's 504. — des Lithions 505. — der Kieselsäure 506. — der Kalkerde 506. — des Manganoxyduls 506. — der Strontianerde 506. — der Talkerde 507. — des Eisenoxyds 508. — der Thonerde 509. — des Fluors 509. — Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile der Mineralwasser 511. — der Kohlensäure 511. — der atmosphärischen Luft 516. — Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leicht auflösliche Salze enthalten, 519. — Analyse derselben vermittelst Alkohol 519. — Bestimmung der Chlorverbindungen 520. — der schwefelsauren Salze 522. — der Kieselsäure und der kohlensauren Salze 523. — der salpetersauren Salze 524. — Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser 525. — Bestimmung des Schwefels 525. — der sich aus diesen Mineralwassern entwickelnden Gasarten 527. — der unterschweflichten Säure 528.

Bestimmung des Ammoniaks 544. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 545. — von Wasserstoffsäuren 551.

Analyse der organischen Substanzen 561. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 562. — Bestimmung des erhaltenen Wassers 565. — des erhaltenen Kohlensäuregases 566. — des Stickstoffgases 566. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd 568. — Zerlegung der organischen Substanzen, deren Stickstoffgehalt gering ist, 574. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Sauerstoffgas 579. — Analyse flüssiger organischer Substanzen vermittelst Kupferoxyd 580. — Analyse gasförmiger Substanzen vermittelst Kupferoxyd 581. — Bestimmung der Sättigungscapacität organischer Substanzen 582.

Wismuth. Bestimmung des Wismuths 119. — Trennung desselben vom Blei 120. — vom Cadmium 121. — vom Nickel 121. — vom

— vom Kobalt 121. — vom Zink 121. — vom Eisen 121. — vom Mangan 121. — vom Kupfer 128. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Gold 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 266. — vom Selen 272. — vom Schwefel 284.

Bestimmung des Wismuthoxyds 119. — Trennung desselben vom Bleioxyd 120. — vom Cadmiumoxyd 121. — vom Nickeloxyd 121. — vom Kobaltoxyd 121. — vom Zinkoxyd 121. — vom Eisenoxyd 121. — vom Manganoxydul 121. — von den Erden 121. — von den Alkalien 121. — von den Uranoxyden 123. — vom Kupferoxyd 128. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 219. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 251. — vom Telluroxyd 266. — von den Säuren des Selens 272. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 325. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 478. — von der Vanadinsäure 597.

Wolfram. Bestimmung der Wolframsäure 226. — Trennung derselben von Metalloxyden 227. — von Erden 230. — von Alkalien 231. — von der Tantalsäure 395.

Yttrium. Bestimmung der Yttererde 44. — Trennung derselben von der Beryllerde 44. — von der Thonerde 44. — von der Talkerde 45. — von der Kalkerde 45. — von der Strontianerde 45. — von der Baryterde 45. — von den Alkalien 45. — von den Ceroxyden 45. — von der Zirconerde 47. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 68. — vom Zinkoxyd 91. — vom Bleioxyd 116. — vom Kupferoxyd 129. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 210. — von der Phosphorsäure 331. — von der Kieselsäure 392. — von der Tantalsäure 397.

Zink. Bestimmung des Zinks 84. — Trennung desselben vom Eisen 86. — vom Mangan 87. — vom Kobalt 98. — vom Nikkel 109. — vom Cadmium 112. — vom Blei 116. — vom Wismuth 121. — vom Kupfer 129. — vom Silber 135. — vom Quecksilber 143. — vom Gold 183. — vom Zinn 197. — vom Antimon 219. u. 224. — vom Arsenik 256. — vom Tellur 265. — vom Selen 275. — vom Schwefel 281. u. 297.

Bestimmung des Zinkoxyds 84. — Trennung desselben vom Eisenoxyd 86. — vom Eisenoxydul 86. — vom Manganoxydul 87. —

von der Zirconerde 91. — von den Ceroxyden 91. — von der Yttererde 91. — von der Thorerde 91. — von der Beryllerde 91. — von der Thonerde 91. — von der Talkerde 92. — von der Kalkerde 92. — von der Strontianerde 93. — von der Baryterde 93. — von den Alkalien 93. — vom Kobaltoxyd 98. — vom Nickeloxyd 108. — vom Cadmiumoxyd 112. — vom Bleioxyd 116. — vom Wismuthoxyd 121. — von den Uranoxyden 124. — vom Kupferoxyd 129. — vom Silberoxyd 135. — von den Quecksilberoxyden 148. — vom Platinoxyd 168. — vom Goldoxyd 183. — von den Zinnoxyden 198. — von den Oxyden des Antimons 219. u. 224. — von der Wolframsäure 227. — von der Molybdänsäure 233. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 238. — von den Säuren des Arseniks 250. u. 251. — vom Telluroxyd 265. — von den Säuren des Selens 271. — von der Schwefelsäure 303. — von der Phosphorsäure 327. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 388. — von der Oxalsäure 413. — von der Kohlensäure 417. — von der Borsäure 423. — von der Salpetersäure 477. — von der Vanadinsäure 597.

Zinn. Bestimmung des Zinns 194. — Trennung desselben vom Silber 198. — vom Kupfer 198. — vom Wismuth 198. — vom Blei 198. — vom Cadmium 198. — vom Nickel 198. — vom Kobalt 198. — vom Zink 198. — vom Eisen 198. — vom Mangan 198. — vom Antimon 218. — vom Arsenik 257. — vom Tellur 268. — vom Selen 277. — vom Schwefel 285. — vom Chlor 454.

Bestimmung des Zinnoxyduls 194. — Trennung desselben vom Zinnoxyd 200. — Die Trennung des Zinnoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Zinnoxyds von denselben.

Bestimmung des Zinnoxyds 194. — Trennung desselben von den Uranoxyden 198. — vom Nickeloxyd 198. — vom Kobaltoxyd 198. — vom Zinkoxyd 198. — vom Eisenoxyd 198. — vom Manganoxydul 198. — von den Erden 199. — von den Alkalien 199. — von den Quecksilberoxyden 199. — vom Silberoxyd 199. — vom Kupferoxyd 199. — vom Wismuthoxyd 199. — vom Bleioxyd 199. — vom Cadmiumoxyd 199. — vom Zinnoxydul 200. — von der Titansäure 205. — von den Oxyden des Antimons 218. — von der Wolframsäure 230. — von der Molybdänsäure 234. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 237. — von den Säuren des Arseniks 257. — vom Telluroxyd 268. — von den Säuren des Selens 277. — von der Schwefelsäure 304. — von der Phosphorsäure 325. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 343. — von der Kieselsäure 385. — von der Tantalsäure 395. — von der Oxalsäure 413. — von der Borsäure 423.

Zirconium. Bestimmung der Zirconerde 46. — Trennung derselben von den Ceroxyden 47. — von der Yttererde 47. — von der Beryllerde 47. — von der Thonerde 47. — von der Talkerde 47. — von der Kalkerde 47. — von der Strontianerde 47. — von der Baryterde 47. — von den Alkalien 47. — vom Manganoxydul 52. — vom Eisenoxyd 66. — vom Zinkoxyd 91. — vom Bleioxyd 116. — vom Kupferoxyd 129. — von den Zinnoxyden 199. — von der Titansäure 209. — von der Kieselsäure 390.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Rose, Heinrich,

Handbuch der analytischen Chemie

Bd.: 2

Berlin 1831

BHS II I 63-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707855-2